

# Der Einfluss des Kalziums auf die Kondensation von (Alumo-)Silikaten in alkali-aktivierten Bindern

Habilitationsschrift

vorgelegt am 09.07.2012

der Fakultät Bauingenieurwesen

der Bauhaus-Universität Weimar

von

**Dr.-Ing. Anja Buchwald**

geb. am 09.01.1971 in Weimar

## Gutachter

1. Prof. Dr. rer. nat. habil Christian Kaps
2. Prof. Dr. rer. nat. habil Dietmar Stephan
3. Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz



## ***Danksagung***

Ich danke Prof. Dr. rer. nat. Christian Kaps für die wissenschaftliche Unterstützung und Begleitung der Arbeit bzw. der zugrundeliegenden Forschungsprojekte.

Ebenso möchte ich mich bei allen damaligen Kollegen der Professur Bauchemie für die Unterstützung bedanken, insbesondere danke ich meinem ehemaligen Kollegen Marc Hohmann, der einen großen Anteil an der Ausführung der Laborarbeiten getragen hat und ein guter Diskussionspartner ist.

Viele Bachelor-, Studien- und Diplomarbeiten haben Bausteine für diese Arbeit geliefert. Für die gute wissenschaftliche Arbeit möchte ich explizit Ricarda Tänzer und Anke Kehr meinen Dank aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagenstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen zweier Forschungsprojekte.

Der Leitungsebene der Firma ASCEM B.V. und BTE Holding B.V. danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit neben meiner derzeitigen Tätigkeit zu Ende führen zu können.

Am allermeisten bedanke ich mich für die Unterstützung meiner Familie, die nicht nur durch Freiraum und mentale Unterstützung?



## *Vorwort*

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse entstanden im Rahmen zweier Forschungsprojekte, im DFG Projekt *Mineralische Polymerbinder* (2000-2004) und im von der Volkswagen-Stiftung geförderten Tandemprojekt *Systemanalytisch und ökobilanziell eingebettete Entwicklung von Geopolymerbindern* (2004-2007), letzteres in Kooperation mit Fr. Katja Dombrowski-Daube (TU Bergakademie Freiberg) und Hr. Marcel Weil (Forschungszentrum Karlsruhe). In dieser als kumulative Habilitationsschrift verfassten Arbeit werden 12 bereits in Zeitschriften veröffentlichte Originalarbeiten vorgestellt und bilden Teil 2 dieser Arbeit. Jeder Veröffentlichung sind die bibliografischen Daten und eine Zusammenfassung in deutscher Sprache vorangestellt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Inhalte dieser Originalarbeiten im Lichte einer übergreifenden wissenschaftlichen Fragestellung diskutiert. An entsprechender Stelle wird auf die Veröffentlichungen im Teil 2 Bezug genommen. Die genutzten Untersuchungsmethoden sind in den Originalbeiträgen detailliert beschrieben, daher wird im Teil 1 auf eine Beschreibung verzichtet und stattdessen auf die entsprechenden Stellen im Teil 2 verwiesen.



## INHALT

<b>TEIL I</b>	<b>SYNOPSIS DER ORIGINALARBEITEN.....</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Alkali-aktivierte Binder .....</b>	<b>10</b>
2.1	Definition.....	10
2.2	Einordnung alkali-aktivierter Binder .....	11
<b>3</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>12</b>
3.1	Rohstoffe, Reaktivität und Löseprozess .....	12
3.2	Die Rolle des Aluminats in alkali-aktivierten Bindern.....	15
3.2.1	Herkunft des Aluminiums .....	15
3.2.2	Kondensation der Alumosilikate .....	17
(A)	Modelluntersuchungen an reinen Lösungen.....	17
(B)	Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die Kondensationsgeschwindigkeit.....	18
(C)	Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die Strukturausbildung .....	19
3.3	Einbau von Aluminium in die CSH-Phasen .....	20
3.4	Die Rolle des Kalziums in alkali-aktivierten Bindern.....	22
3.4.1	Gläser mit unterschiedlichem Kalziumgehalt.....	22
3.4.2	Alkali-aktivierte Flugasche unter Zugabe von Kalziumhydroxid.....	23
3.4.3	Eigenschaften von Betonen aus alkali-aktivierten Mischbindern auf Flugasche/Hüttensand-Basis.....	24
3.5	Interdependenz von Zusammensetzung, technischen und ökologischen Eigenschaften alkali-aktivierter Binder .....	26
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>29</b>
	<b>Referenzen.....</b>	<b>31</b>
<b>TEIL 2</b>	<b>NACHWEIS DER ORIGINALARBEITEN .....</b>	<b>35</b>



## *Teil I Synopse der Originalarbeiten*

### **1 Einleitung**

Beton wird häufig als Baustoff des 20. Jahrhunderts bezeichnet, da er in dieser Zeit seinen Siegeszug als bedeutendster Konstruktionswerkstoff angetreten hat. Die Grundprinzipien – ein Konglomerat aus Sand und Kies mit einem Bindemittel zu verfestigen – sind allerdings sehr alt. Dass (Stahl- bzw. Spann-) Betons als Konstruktionswerkstoff letztlich die „Nummer Eins“ wurde, ist eng mit der industriellen Herstellung und Weiterentwicklung des Bindemittels Portlandzement verbunden. Das wird insbesondere daraus deutlich, dass die Begriffe *Bindemittel* und *Zement* synonym für Portlandzement-basierte Bindemittel verwendet werden. Portlandzemente beinhalten gemahlene Zementklinker, der in einem Hochtemperaturprozess im Prinzip aus Kalkstein und anderen Komponenten hergestellt wird, vermischt mit einem Sulfatträger, der der Erstarrungsregelung dient. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl von Mischzementen, die neben den Portlandzementklinker weitere latent-hydraulische, puzzolanische bzw. inerte Zumahlstoffe enthalten.

Portlandzemente bilden bei der Reaktion der Klinkermineralien Trikalziumsilikat ( $C_3S$ ) und Dikalziumsilikat ( $C_2S$ ) kettenförmige Kalziumsilikathydrate (C-S-H) als festigkeitsbildende Phase aus. Die Porenlösung des Zementsteins zeichnet sich durch einen hohen pH-Wert aus. Das Vorhandensein der alkalischen Lösung ist einerseits erwünscht, ermöglicht es die latent hydraulische Reaktion des Hüttensandes bzw. die puzzolanische Reaktion der Flugasche oder des Silicastaub.<sup>1-3</sup> Andererseits kann die alkalische Porenlösung Löseprozesse an den Beton- bzw. Zementinhaltsstoffen initiieren und ggf. eine schädliche Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) auslösen.<sup>4</sup>

Eine wesentliche Forcierung der Verbreitung von Mischzementen bildete in den letzten Jahren das Ziel massiv  $CO_2$  einzusparen.<sup>5, 6</sup> Portlandzement bewirkt rohstoff- und herstellungsbedingt einen enormen  $CO_2$  Ausstoß, der sich nur bedingt reduzieren lässt. Vor diesem Hintergrund rücken alternative Bindemittel, z.B. alkali-aktivierte Bindemittel verstärkt ins Blickfeld.<sup>7, 8</sup>

Ziel dieser Arbeit ist die intensive Auseinandersetzung mit alkali-aktivierten Bindern. In Kapitel 2 erfolgt daher eine Einordnung und Begriffsbestimmung. In Kapitel 3 werden Untersuchungsergebnisse...

## 2 Alkali-aktivierte Binder

### 2.1 Definition

Unter dem Begriff *alkali-aktivierte Bindemittel* kann eine Vielzahl Binderzusammensetzungen zusammengefasst werden. Alkali-aktivierte Bindemittel bzw. Geopolymere sind ausschließlich auf einen alkalischen Löseprozess angewiesen, da i.d.R. keine weitere festigkeitsbildende Binderkomponente wie Portlandzement zur Verfügung steht. Der Begriff der *Alkali-Aktivierung* bezieht sich auf die Herstellung des Bindemittels, das durch direkte Zugabe einer alkalisch wirkenden Verbindung erzeugt wird. Die verwendeten alkalischen Aktivatoren sind durch wesentlich höhere pH-Werte gekennzeichnet, als es die Porenlösungen von Zementstein aufweist. Aktivierung bzw. aktiv leitet sich vom lateinischen Wort *activus* ab und bedeutet *tätig, wirksam*. Die alkalische Verbindung *bewirkt* einen Löseprozess, der ohne Zugabe des Aktivators nicht ablaufen würde. Dieser Löseprozess ist der erste Schritt der Binderreaktion.

Je nach Zusammensetzung des reaktiven Feststoffes (Schlacke, Flugasche, Aktivtone etc.) entstehen bei der nachfolgenden Kondensationsreaktion ebenfalls C-S-H-Phasen<sup>9-14</sup> oder – bei Fehlen reaktiver Kalziumverbindungen – werden alumosilikatische Netzwerke (ASN) gebildet<sup>15</sup>. Alumosilikatische Netzwerke zeichnen sich durch eine Verknüpfung der Silikat- und Aluminattetraeder über alle vier Ecken aus und können als amorphes Pendant zu Zeoliten angesehen werden<sup>16</sup>. Aufgrund der negativen Nettoladung des Aluminattetraeders werden die Alkali-Ionen als Ladungskompensation benötigt.

Folgende Reaktionsschritte finden nacheinander und z.T. gleichzeitig statt:

1. Löseangriff<sup>17, 18</sup> und Monomerbildung
2. Kondensation/Polymerbildung
  - a. zu Kalziumsilikathydraten (C-S-H) mit Aluminiumeinbau<sup>9, 12-14</sup>
  - b. oder zu alumosilikatischen Netzwerken (ASN)<sup>15, 19, 20</sup>
3. Reorganisation und Kristallisation<sup>17</sup>

Als alkalischer Aktivator sind eine Vielzahl alkalischer Verbindungen nutzbar, die in die Gruppen<sup>21</sup>:

- Alkalisalze (z.B. Carbonate und Sulfate),
- Alkalisilikate oder Alkalialuminate<sup>22</sup>
- Alkalihydroxide

eingeteilt werden können.

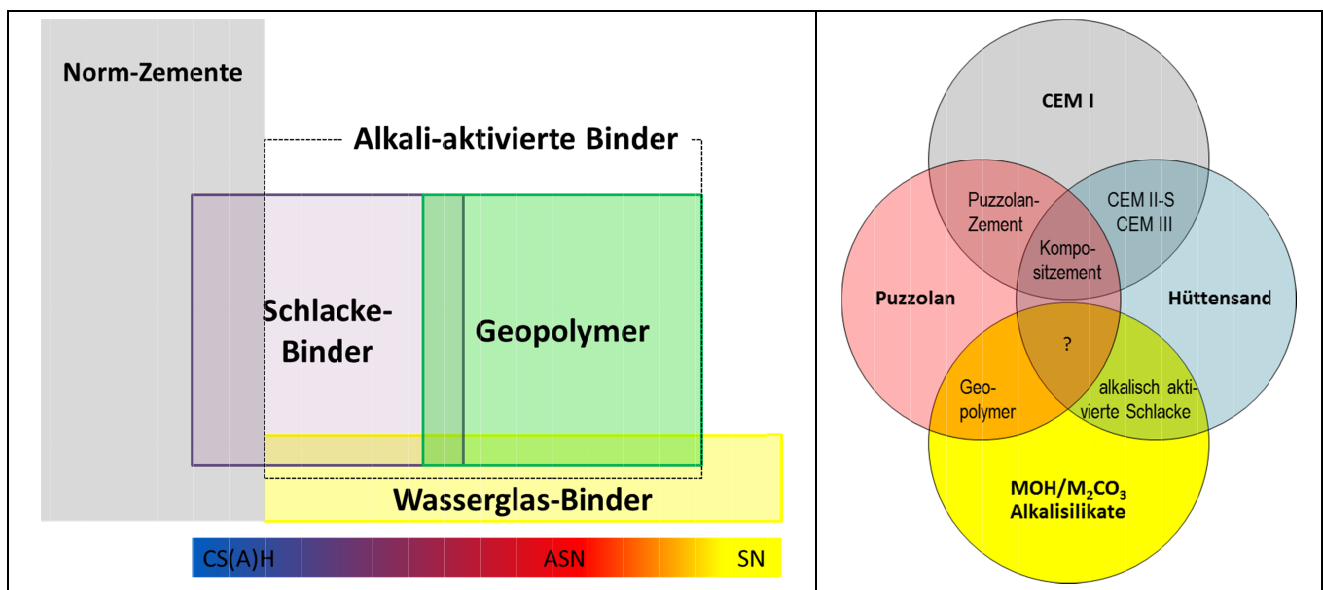
Die drei Gruppen unterscheiden sich in der Höhe des pH-Wertes und der Art des Anions. Die erste Gruppe findet ausschließlich Einsatz bei der alkalischen Aktivierung von Hüttensand oder in Verbindung mit freien Kalziumionen, die zur Ausfällung schwer löslicher Kalziumsulfate der -carbonate und so indirekt zu einer pH-Werterhöhung führen. Die Gruppe 2 umfasst alkalisch wirkende Verbindungen, deren Anionen in die Reaktionsprodukte eingebaut werden können. Üblich ist der Einsatz von Mischungen aus Verbindungen der Gruppe (2) und (3), die eine Einstellung genauer Zusammensetzungsbereiche ermöglichen. Der alkalische Aktivator wird als Lösung zugesetzt oder die alkalische Lösung entsteht in situ bei Wasserzugabe aus einem Feststoff der genannten Verbindungen (bspw. Alkalisalze oder Alkalisilikat).

Die grundlegende Kenntnis über die alkalische Anregung von Hüttensand ist nahezu so alt wie die Verwendung von Hochofenschlacken als Bindemittel, davon zeugen zahlreiche Veröffentlichungen

beispielsweise von Passow<sup>23</sup>, Kühl<sup>24-26</sup> und Purdon<sup>27, 28</sup>. Der Begriff *Geopolymer* wurde von Davidovits<sup>29-31</sup> in den 70er Jahren geprägt und bezog sich ursprünglich auf Untersuchungen zur Reaktion von Metakaolinen in alkalischen Medien unter Bildung aluminosilikatischer Polymere. Der Präfix *Geo* sollte die nahe stoffliche Verwandtschaft zu geologischen Materialien, d.h. natürlichen Gesteinen bzw. Mineralien versinnbildlichen. Ähnliche Materialien waren bereits zuvor von Gluchovski<sup>32, 33</sup> untersucht und Ende der 50er Jahre unter dem Begriff *soil cements* verbreitet worden.

## 2.2 Einordnung alkali-aktivierter Binder

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl alkali-aktivierte Schlacken als auch Geopolymere betrachtet, daher wird allgemein der Begriff alkali-aktivierte Bindemittel als Oberbegriff verwendet. Dennoch bedarf es einer exakten Einordnung dieser verschiedenen Bezeichnungen, da mit diesen Begriffen zumeist der Gebrauch unterschiedlicher Rohstoffe einhergeht. Bild 1 links<sup>a</sup> zeigt symbolisch die Übergangsbereiche zwischen standardisierten Zementen entsprechend EN 197-1, Schlackebindern, Geopolymeren und Wasserglasbindern an. Mit dem Begriff *Schlackebinder* können sehr viele verschiedene Bindemittel zusammengefasst werden, die als reaktive Hauptkomponente Schlacke (zumeist granuliert Hochofenschlacke) enthalten. Die Art der Anregung dieses latent-hydraulischen Rohstoffes kann sehr vielseitig sein und neben der simplen Anregung der Porenlösung in Kombination mit Portlandzementklinker auch durch Zugabe eines alkalischen oder sulfatischen Anregers (*Sulfathüttenzemente*) erfolgen. Auch wenn die Porenlösung an sich eine indirekte alkalische Anregung darstellt, bezieht sich die Bezeichnung *Alkali-Aktivierung* nur auf die direkte Zugabe eines alkalischen Anregers. In der gleichen Art und Weise – durch direkte Zugabe eines alkalischen Aktivators – werden auch kalziumfreie Rohstoffe aktiviert (*Geopolymere*). Dieser alkalische Aktivator könnte auch eine Wasserglaslösung sein. Daher erscheint neben den Geopolymeren in Bild 1 der Begriff *Wasserglasbinder*. Hier ist insofern eine Überlappung möglich, wenn als Härter für das Wasserglas beispielsweise ein Metakaolin verwendet wird. In Bild 1 rechts ist eine Abbildung von STEPHAN<sup>34</sup> dargestellt.



**Bild 1** Einordnung und Abgrenzung alkalisch aktivierter Bindemittel links: nach BUCHWALD<sup>a</sup>; rechts: nach STEPHAN<sup>34</sup>

Anhand der vier Rohstoffgruppen Portlandzementklinker, Puzzolan, Hüttensand und alkalischer Aktivator wird die Analogie zwischen Mischzementen auf Portlandzementbasis und alkalisch aktivierten Mischbindern gegenübergestellt und die Frage gestellt, wie Mischungen aus Geopolymer und alkali-aktivierter Schlacke bewertet und eingeordnet werden können.

### 3 Diskussion

Entscheidend bei der Binderwirkung ist die Kondensationsreaktion des Silikates. Da die zur Herstellung von alkali-aktivierten Bindern verwendeten Rohstoffe eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung haben, stellt sich die Frage, wie die Zusammensetzung die Binderreaktion beeinflusst bzw. wie dies bei der Binderkonfektionierung zu berücksichtigen ist. Im  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Dreistoffdiagramm<sup>b</sup> sind die Unterschiede der Zusammensetzung der Hauptkomponenten deutlich zu erkennen. Kalziumfreie bzw. -arme Rohstoffe unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihr  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Verhältnis, Kalziumreiche Verbindungen werden zumeist vom  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis dominiert. Zwischen beiden Gruppen existiert ein Übergangsbereich.

Der Kern dieser Arbeit zielt daher auf die Frage, welche Rolle Aluminium- und Kalziumverbindungen in alkali-aktivierten Bindern einnehmen und welchen Einfluss sie auf die Art und Eigenschaften des (alumo-)silikatischen Kondensationsproduktes nehmen. Welche Konsequenzen hat dies für die technischen und ökologischen Eigenschaften der alkali-aktivierten Bindemittel?

#### 3.1 Rohstoffe, Reaktivität und Löseprozess

Alkali-aktivierte Bindemittel zeichnen sich durch eine große Variationsbreite an aktivierbaren Materialien aus. Grundsätzlich beinhaltet ein in dieser Weise reaktionsfähiges Material eine amorphe, energiereiche Phase. Diese entsteht z.B. beim Brennen von Tonen<sup>c</sup> im Temperaturbereich 500-900 °C, wobei das Zwischen- und Kristallwasser abgegeben wird (Dehydroxylation). Es können auch sekundäre Rohstoffe wie z.B. Hochofenschlacke und Flugasche verwendet werden, deren glasige Phasen im Primärprozess durch schnelle Abkühlung geschmolzener Partikel entstanden sind. Weitere mögliche Sekundärmaterialien sind Klärschlammasche, Mauerwerksabbruch oder alumosilikatische Abfälle der keramischen Industrie. Darüber hinaus sind natürliche Puzzolane ebenfalls als reaktionsfreudig einzuordnen. Alle genannten Materialien unterscheiden sich z.T. sehr stark in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und der Oberfläche. Einzelne Untersuchungen zu den genannten Rohstoffen und vergleichende Untersuchungen zu einer Vielzahl möglicher Rohstoffe enthält Teil II Kap XI.<sup>35</sup> Dabei wurde deutlich, dass sich diese Unterschiede gravierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Menge und Zusammensetzung der reaktionsfähigen Spezies und somit auf das erreichbare Festigkeitsniveau auswirken.

Der erste Reaktionsschritt besteht bei einer alkalischen Aktivierung aus dem Lösen des reaktiven Feststoffes. Dabei entstehen kondensationsfähige Monomere bzw. Oligomere. Die Menge an gelöstem Material ist grundsätzlich abhängig vom pH-Wert der Aktivatorlösung und von der Instabilität/Löslichkeit des Feststoffes. Die Löslichkeit des Feststoffes wiederum wird neben physikalischen

→ Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

<sup>b</sup> X: The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. Fig. 1

<sup>c</sup> IV: The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag.

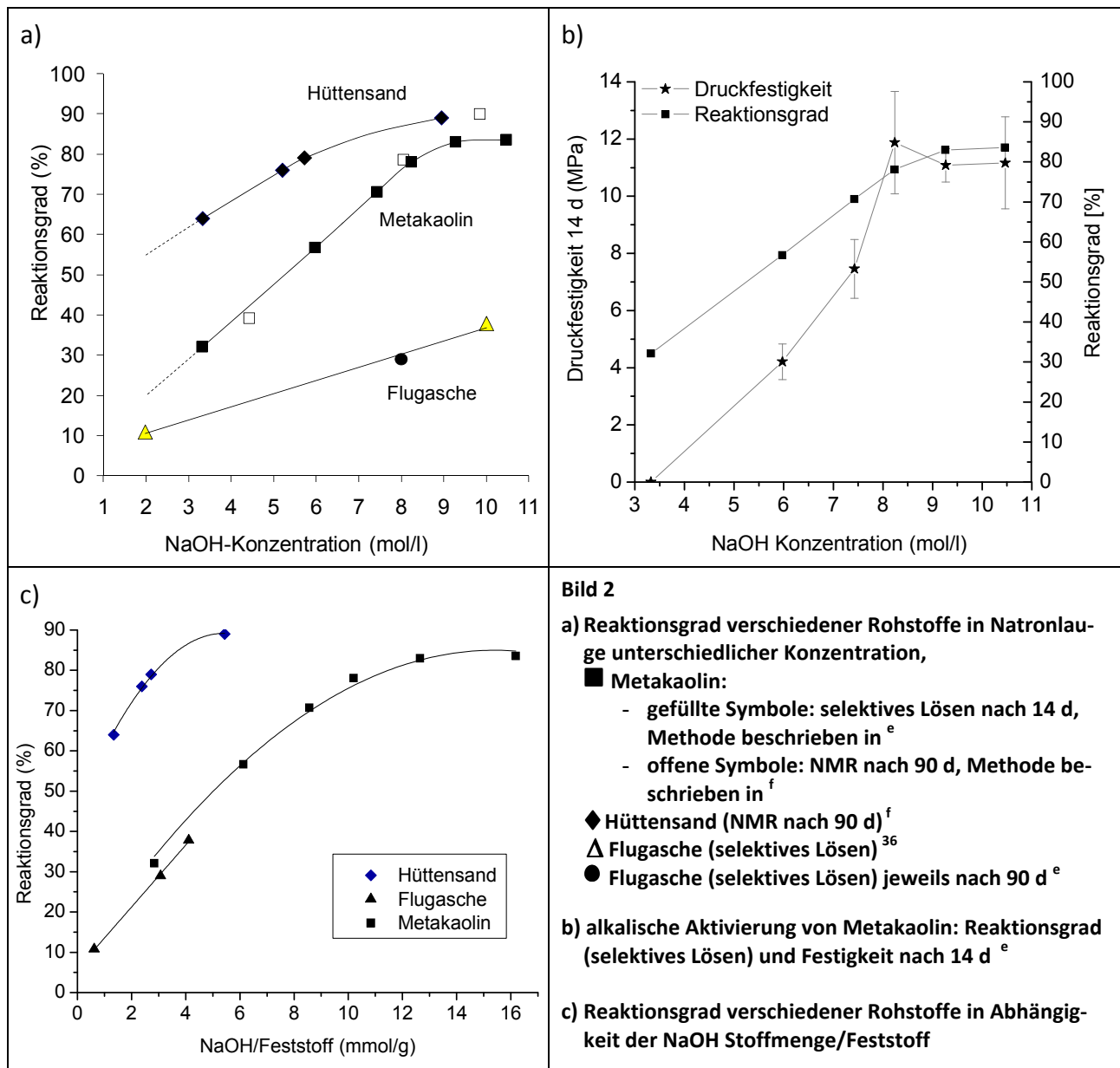


Eigenschaften wie der Korngröße bzw. der Oberfläche entscheidend von der chemischen Zusammensetzung der reaktiven Phase beeinflusst. In wie weit potentielle Rohstoffe durch Alkalilauge gelöst werden können, wurde in einer umfangreichen Untersuchung geprüft.<sup>d</sup> Es zeigte sich, dass Kalziumarme Rohstoffe mit dieser Methode sehr gut charakterisiert werden können, so dass Aussagen zur Lösegeschwindigkeit, Menge gelöster silikatischer und aluminatischer Bestandteile sowie die Zusammensetzung der gelösten Phase (Si/Al-Verhältnis) bewertet werden können. Die Reaktionszeit kann durch Temperaturerhöhung gerafft werden, so dass Aussagen über einen Reaktionszeitraum von 90 Tagen (bei Raumtemperatur) innerhalb von 14 Tagen (bei 60 °C) ermittelt werden können. Die Löslichkeit kalziumreicher Rohstoffe (Hüttensand, Schlacken) war durch die geringe Löslichkeit der sich bildenden C-S-H-Phasen nicht derart messbar.

Folgende generelle Aussagen konnten getroffen werden:

- Die höchste Reaktivität sowohl in der Reaktionsgeschwindigkeit als auch in der Menge gelöster Silikate und Aluminate zeigten kommerzielle Metakaoline.
- Thermisch aktivierte Tone auf Basis von Dreischichtmineralen lösten sich langsamer und naturgemäß mit einer geringeren Menge an Aluminat.
- Flugaschen wurden vergleichsweise langsam gelöst, die Menge an löslichen Silikaten erreicht die gleiche Größenordnung wie die der kommerziellen Metakaoline, die Menge gelöster Aluminate ist jedoch deutlich geringer.
- Keramische Abfälle aus Ziegel, Fliesen oder Mauerabfällen zeigten ebenfalls eine gewisse Reaktivität. Sie lösten sich langsam unter Freisetzung z.T. großer Mengen Silikat. Allerdings sind die Aluminate zumeist in kristallinen Phasen wie Feldspäten fest gebunden und wurden daher nur in geringen Mengen freigesetzt.
- Ähnlich verhielten sich die natürlichen Puzzolane vulkanischen Ursprungs.

Welche Menge an reaktiven Feststoff im Binder tatsächlich gelöst werden kann und reagiert, hängt nicht nur vom Feststoff selbst sondern von der Menge und Konzentration des alkalischen Aktivators ab. Bild 2a zeigt den bei Raumtemperatur erzielten Reaktionsgrad von Metakaolin, Hüttensand und Flugasche, die mit 2-10 molarer Natronlauge aktiviert wurden. In Bild 2b ist außerdem die erreichte Festigkeit der Metakaolinproben gegenübergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Wasseransprüche der drei Rohstoffe gibt Bild 2a die für die Reaktion verfügbare Stoffmenge nicht wieder, daher ist zum Vergleich in Bild 2c der Reaktionsgrad über der Stoffmenge NaOH pro Masse Feststoff dargestellt.



Man kann erkennen, dass die aluminosilikatischen Rohstoffe Metakaolin und Flugasche eine weitaus höhere Konzentration an Natronlauge benötigen um nennenswerte Reaktionsgrade zu erreichen. Die Flugasche reagierte allerdings wesentlich langsamer als Metakaolin, daher wurde für die Betrachtung nur der 90-Tage-Wert einbezogen. Metakaolin hat bereits nach 14 Tagen die Reaktion im Wesentlichen abgeschlossen, der Reaktionsgrad erhöht sich danach nicht mehr wesentlich. Flugasche zeigte dagegen einen kontinuierlichen Anstieg des Reaktionsgrades bis zu 90 Tagen.<sup>36</sup> Eine alkalische Aktivierung mit 3,5 molarer Natronlauge führte bei Metakaolin zu einem Reaktionsgrad von ca. 30 %, bei dem die Binder – aufgrund des hohen Wasseranspruches und der damit hohen Porosität – noch keine Festigkeit ausbilden konnten (siehe Bild 2b).

#### → Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

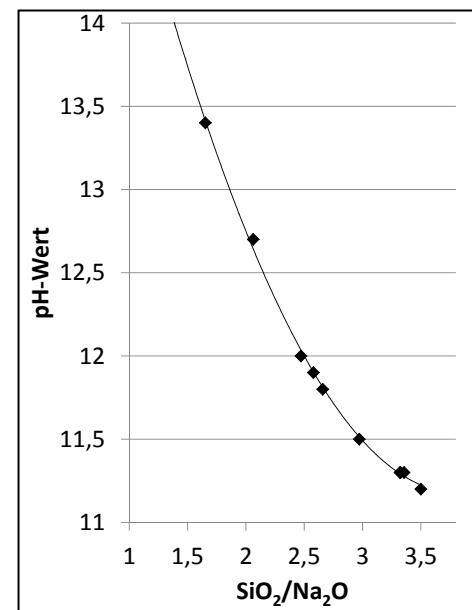
<sup>e</sup> X: The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers.

<sup>f</sup> IV: The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag.

Demgegenüber erreichten Hüttensande bereits nach 28 Tagen mit 2 molarer Natronlauge einen Reaktionsgrad von ca. 30 % und Festigkeiten von ca. 40 MPa.<sup>37</sup>

Generell werden bei geringeren  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen weniger Monomere aus dem Rohstoffe gelöst, der Reaktionsgrad des Rohstoffes und der Festigkeitsbeitrag des Feststoffes sinken.<sup>38, 39</sup>

Bei Zugabe reiner Alkalihydroxidlösung werden bereits bei 1 molarer Lösung pH-Werte von ca. 14 erreicht, bei der Zugabe von Wasserglas oder Mischungen aus Wasserglas und Alkalihydroxid hängt die erreichte Alkalizität vom Wasserglasmodul ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ) der Aktivatorlösung ab. Werden Wassergläser mit einem Modul kleiner als 1,53 verwendet, ist der pH-Wert der Aktivatorlösung bereits kleiner als 13,5 (Bild 3).<sup>40</sup> Andererseits enthält eine Aktivatorlösung aus Wasserglas naturgemäß gelöste Silikate, die wiederum zu einer Festigkeitssteigerung beitragen.<sup>38, 41</sup> Wassergläser besitzen außerdem eine gewisse Pufferwirkung, so dass auch bei geringerer Anfangsalkalität diese über längere Zeit aufrecht erhalten werden kann.<sup>42</sup>



**Bild 3** Einfluss des Wasserglasmoduls auf den pH-Wert der Wasserglaslösung

## 3.2 Die Rolle des Aluminats in alkali-aktivierten Bindern

### 3.2.1 Herkunft des Aluminiums

Reaktionsfähiges Aluminium befindet sich zumeist ausschließlich im reaktiven Feststoff wieder, es sei denn aluminathaltige Aktivatoren werden bei der alkalischen Aktivierung eingesetzt.<sup>g, h, 22</sup> Die Löslichkeit des reaktiven Feststoffes bestimmt die Aluminiumverfügbarkeit.

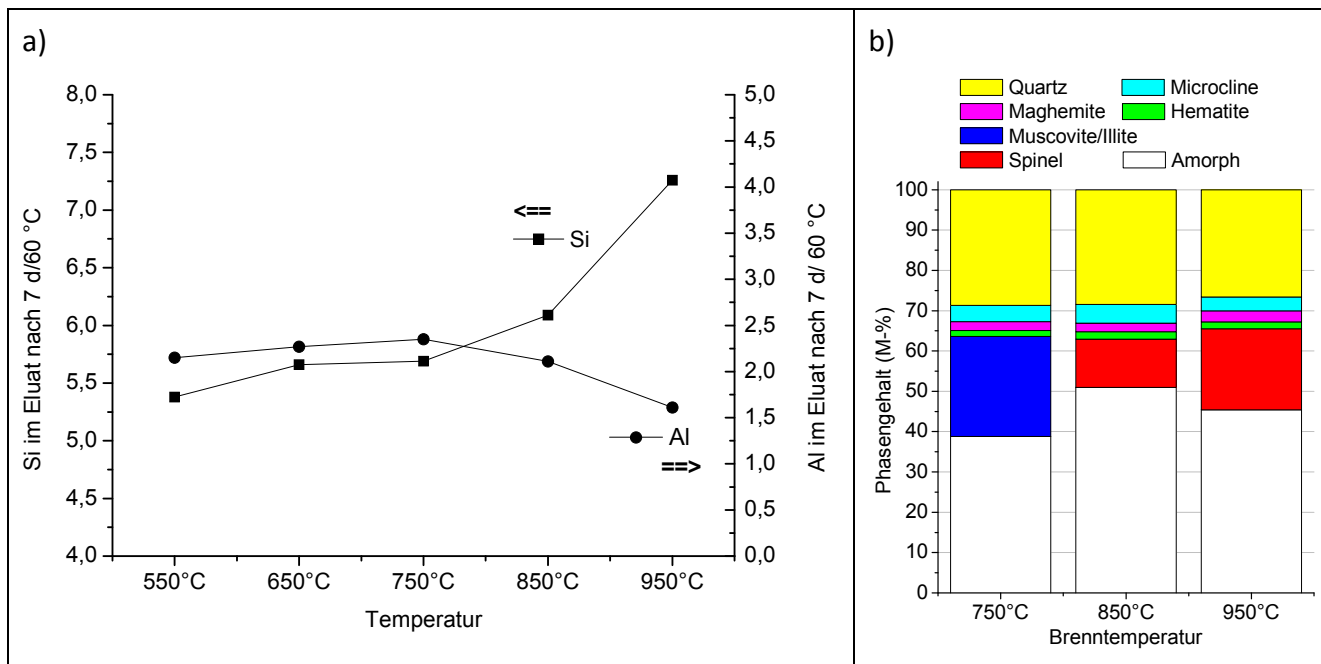
Häufig ist Aluminium nur zu einem geringen Anteil in der reaktiven Phase des Feststoffes anzutreffen, sondern ist überwiegend in kristallinen, nicht bzw. langsam löslichen Phasen<sup>18</sup> gebunden. Beispielsweise sind in Tonen häufig auch Feldspäte oder Glimmerminerale neben den Tonmineralen vorhanden, so dass das Si/Al-Verhältnis nicht der chemischen Zusammensetzung in Summe, sondern dem des Tonminerals entspricht. So liegen übliche Si/Al-Verhältnisse für dehydroxylierte Tone (im alkalischen Eluat) im Bereich 1,1 bis 2,3 und entsprechen der Zusammensetzung der 2- bzw. 3-Schichttonminerale. Wurden die Brenntemperaturen zu hoch gewählt, so wird das Aluminium wieder in neue kristalline Phasen wie Spinell oder Mullit eingebunden und steht der Lösereaktion nicht mehr zur Verfügung<sup>i</sup>. Dieser Zusammenhang ist in Bild 4 am Beispiel eines smectitischen Tonnes dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gelösten Mengen an silikatischen und aluminatischen Monomeren bis zu einer Brenntemperatur von 750 °C etwa gleichbleiben, ist die Brenntemperatur höher als 750 °C sinkt die Menge an gelösten aluminatischen Monomeren um ca. 1/5 (850 °C) bzw. 2/5 (950 °C) ab. Im Gegensatz dazu steigt die Menge silikatischer Monomere. Vergleicht man den Phasenbestand (Bild 4, rechtes Diagramm), so ist die Neubildung eines Spinells erkennbar.

#### → Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

<sup>g</sup> IX: Geopolymer Binders. Part 2: Development and optimization of geopolymer concrete mixes for strong and durable external wall units.

<sup>h</sup> XI: Life Cycle Analysis incorporated Development of Geopolymer Binders.

<sup>i</sup> VI: The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders.



**Bild 4 Einfluss der Brenntemperatur**  
**a) auf die Menge gelöster Monomere (links); b) auf die Phasenzusammensetzung des Meta-Tones<sup>i</sup>**

In Flugaschen ist reaktives Aluminium in der Glasphase gebunden, kann aber darüber hinaus als Mullit in kristalliner Form vorkommen.<sup>43, 44</sup> Beim Lösen in alkalischen Lösungen werden Si/Al Verhältnisse im Bereich 1...3 erreicht, je nach Glaszusammensetzung und Eluationszeit. Bemerkenswert ist, dass zu Beginn des Lösevorgangs eher kleinere Si/Al-Verhältnisse im Eluat gemessen werden, später erhöht sich das Si/Al-Verhältnis im Eluat.<sup>3, 45</sup> In dehydroxylierten Tönen bleibt das Si/Al-Verhältnis über den gesamten Lösezeitraum annähernd gleich. Daher liegt der Schluss nahe, dass Flugaschen aus mehreren Phasen mit unterschiedlicher Löslichkeit bestehen.

Eine separate Betrachtung des Lösevorgangs in Kalziumreichen Rohstoffen wie Hüttensand ist aufgrund der geringen Löslichkeit der beiden Reaktionsprodukte (C-S-H-Phasen und Hydrotalcit)<sup>j,k</sup> mit der beschriebenen Methode nicht möglich.<sup>3</sup> Vereinfacht kann die Annahme getroffen werden, dass es sich beim Lösen des Hüttensandglases um ein kongruentes Lösen handelt, so dass die Glaszusammensetzung im Eluat abgebildet werden müsste, bevor die Reaktionsprodukte ausfallen. Untersuchungen von OLBRICH<sup>46, 47</sup> hingegen lassen die Schlussfolgerung zu, dass zu Beginn des Lösevorgangs bevorzugt Kalziumionen in die Lösung abgegeben werden, bevor Silikate und Aluminate freigesetzt werden. Magnesium scheint direkt auf der Kornoberfläche als Hydrotalcit auszukristallisieren und einen adäquaten Teil des verfügbaren Aluminiums dabei zu binden.

→ Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

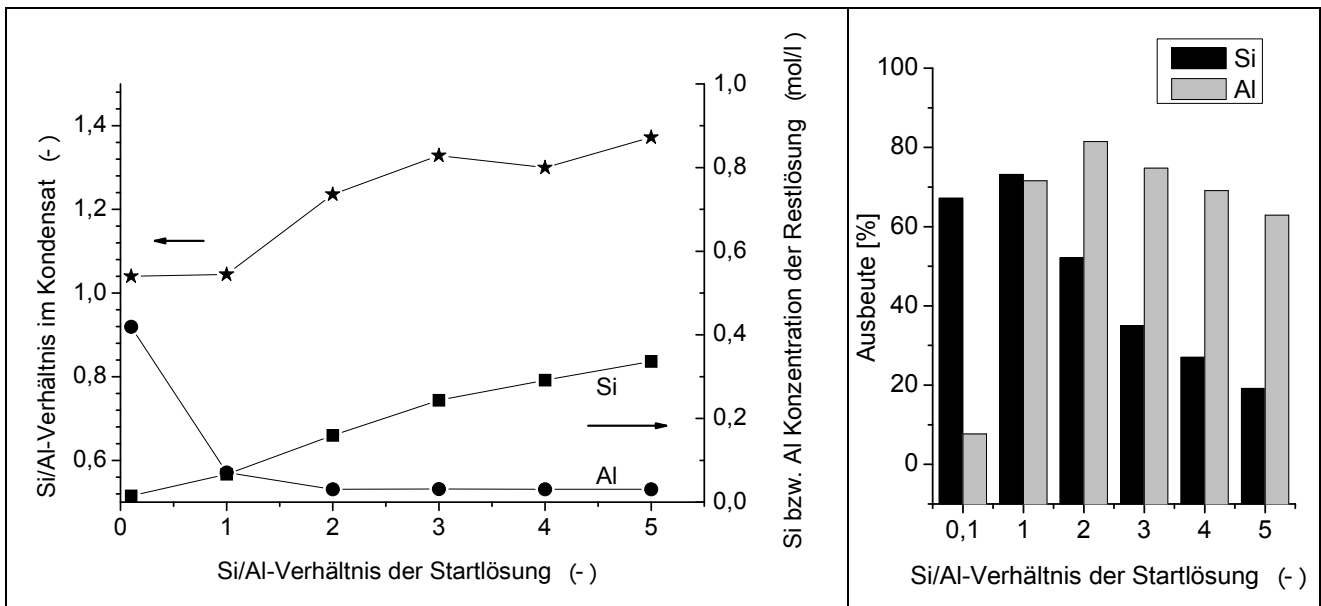
<sup>j</sup> IV: The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag.

<sup>k</sup> VIII: Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition.

### 3.2.2 Kondensation der Alumosilikate

#### (A) Modelluntersuchungen an reinen Lösungen

Wenden wir uns dem kalziumfreien System zu und stellen die Frage, ob die Zusammensetzung der Lösungsphase 1:1 im Kondensat abgebildet wird oder ob die Ausfällung bestimmter Zusammensetzungen bevorzugt wird. Für die Klärung dieser Frage wurde der Löseprozess bewusst abgetrennt und direkt mit silikatischen und aluminatischen Lösungen gearbeitet. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse sind detailliert ab Seite ???<sup>1</sup> beschrieben. Es zeigte sich, dass nach 24 Stunden Kontaktzeit grundsätzlich mit steigendem Si/Al-Verhältnis der Startlösungen auch ein steigendes Si/Al-Verhältnis im Kondensat ermittelt werden konnte, allerdings war dieses wesentlich geringer als in der Startlösungen und kleiner als 1,5 (siehe Bild 5).



**Bild 5** Einfluss des Si/Al-Verhältnisses der Startlösungen auf die Zusammensetzung des Kondensates und der Restlösung (links) sowie die Ausbeute bei der Kondensation (rechts)

Bei Betrachtung der Konzentrationen der Restlösung (siehe Bild 5, links) erkennt man, dass mit höherem Si/Al-Verhältnis das Aluminatangebot der begrenzende Faktor ist. Die Aluminatausbeute ist gleichbleibend hoch, die Ausbeute ausgefallenen Silikates sinkt jedoch. Weiterhin wurde in den Modelluntersuchungen an Lösungen<sup>1</sup> deutlich,

- dass sich in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses unterschiedliche kristalline Strukturen ausbilden. Bei Gelen mit einem Si/Al-Verhältnis von ca. eins (und einer NaOH-Konzentration von 3 mol/l) wird die Ausbildung von Sodalit bevorzugt,
- dass bereits ein leicht höheres Si/Al-Verhältnis zur Ausbildung von Faujasitstrukturen führt,
- dass bei einem Si/Al von eins nicht immer Sodalite gebildet werden: Wenn der pH-Wert sinkt entstehen auch Zeolith A und Faujasit, so dass alle drei Kristalle nebeneinander vorliegen können.

Die Ausbeute ist bei gleichem Si/Al-Verhältnis abhängig vom pH-Wert der Umgebung. Je höher der pH-Wert, desto niedriger ist auch die Ausbeute. Sie sinkt von ca. 90 % bei  $c_{\text{Na}} = 1,6 \text{ mol/l}$  auf ca. 50% bei  $c_{\text{Na}} = 5 \text{ mol/l}$ . Bei noch höheren NaOH-Konzentrationen geht die Ausbeute insbesondere für Aluminium gegen Null. Bei einem höheren pH-Wert sind die Monomere eher stabil und bil-

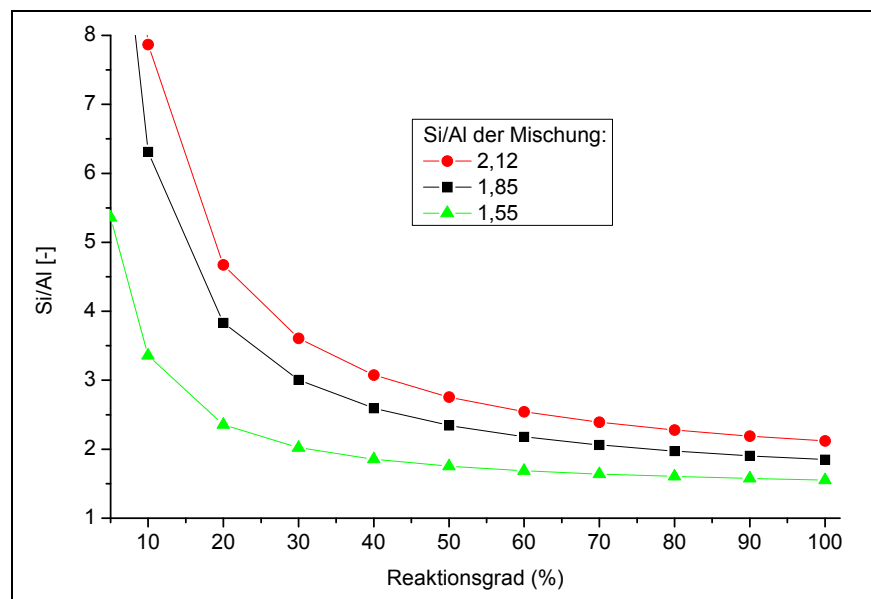
den bereits aluminosilikatische Dimere, aber neigen weniger zur Polymerbildung; die Polymerbildung ist bei niedrigeren pH-Werten bevorzugt.<sup>39</sup>

Offensichtlich werden bei kurzen Kontaktzeiten bevorzugt aluminatreiche Gele ausgefällt. Eine längere Kontaktzeit oder auch der niedrigere pH-Wert führte bei KRZNARIĆ<sup>48-50</sup> zu höheren Si/Al-Verhältnissen im Kondensat von ca. 20-30 %. Das korrespondiert mit Beobachtungen, die im Zusammenhang mit alkali-aktivierten Flugaschen durch FERNANDEZ-JIMINEZ<sup>51</sup> beschrieben wurden. Hier wird zuerst ein aluminatreiches Gel ausgefällt, das sich später zu einer silikatreicheren Variante umbildet.

### (B) Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die Kondensationsgeschwindigkeit

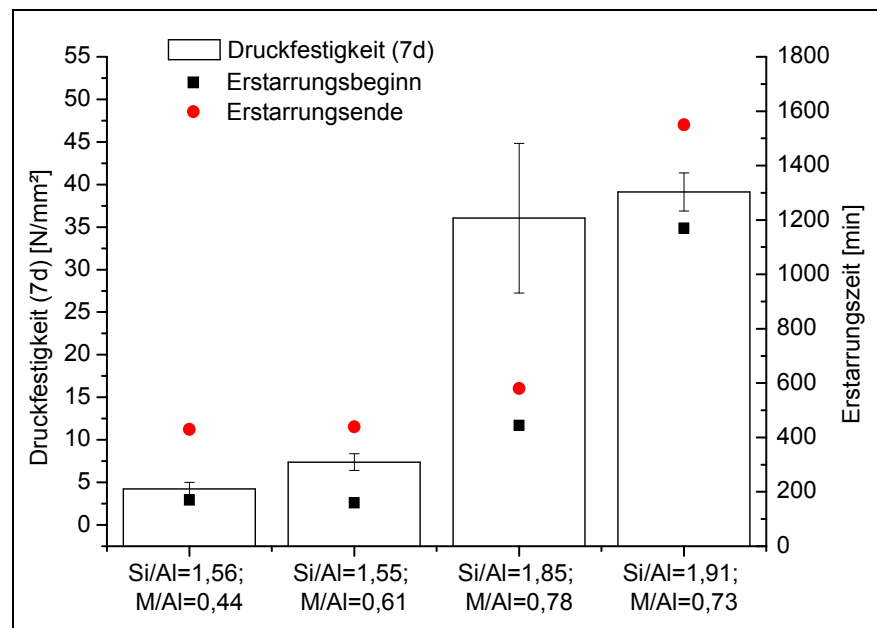
WENIG, SAGOE-CRENTSIL und WENG<sup>39, 52, 53</sup> zeigten durch Anwendung des *partial charge model*, dass die Kinetik der Kondensation (alumino-)silikatischer Gele durch die Verfügbarkeit des Aluminiums in der Lösung dominiert wird. Aluminate und Silikate werden durch den Löseprozess der alkalischen Aktivierung aus dem reaktiven Feststoff freigesetzt. Silikate werden allerdings auch häufig in Form von Wasserglas direkt als alkalischer Aktivator dem Binder zugemischt. Dieses bereits gelöste Silikat steht unmittelbar dem Kondensationsprozess zur Verfügung. Mit Einfügen der zusätzlichen Silikatspezies erhöht sich das Si/Al-Verhältnis in der Lösung. Dabei ist zu beachten, dass die zugegebenen Silikate des Wasserglases unmittelbar für eine Reaktion zur Verfügung stehen, die Monomere aus dem Feststoff aber erst noch gelöst werden müssen. Dadurch ergibt sich zu Beginn der Reaktion ein deutliches Missverhältnis im Si/Al-Verhältnis. In Bild 6 ist dieser Fakt anhand wasserglasreicher Geopolymerbinder auf Metakaolinsbasis veranschaulicht.

Es wird klar, dass bei sehr geringen Reaktionsgraden kleiner 10 % noch sehr hohe rechnerische Si/Al-Verhältnisse vorherrschen. Bei einer Mischungszusammensetzung, die mit einem summarischen Si/Al-Verhältnis von ca. zwei kalkuliert ist, bedeutet das, dass bei 10 % Reaktionsgrad das sich ausfällende aluminosilikatische Gel einen rechnerischen Si/Al-Verhältnis größer als sechs besitzt.



**Bild 6** Einfluss des Reaktionsgrades von Metakaolin auf das Si/Al Stoffmengenverhältnis im aluminosilikatischen Gel bei Zugabe von Wasserglaslösungen (Si/Al des reinen Metakaolins ca. 1,1)

Wann dieser Reaktionsgrad erreicht ist, hängt allerdings von der Alkalizität der silikatischen Lösung ab. In Bild 7 sind die Erstarrungszeit und die erzielte Festigkeit von Geopolymeren auf Metakaolinsbasis dargestellt, die mit unterschiedlich zusammengesetzten Aktivatorlösungen hergestellt wurden. Es wurde sowohl die Alkalimenge (M/Al) als auch die Silikatmenge (Si/Al-Verhältnis; Si/Al-Verhältnis von Metakaolin = 1,2) variiert.



**Bild 7** Erstarrungszeiten und Festigkeiten von Geopolymeren

Grundsätzlich kann man feststellen, dass mit Anstieg des

M/Al-Verhältnisses die Festigkeit zunimmt. Interessanter ist allerdings, wie sich mit Zunahme des Si/Al-Verhältnisses die Erstarrungszeit verändert. Obwohl in zwei Fällen das M/Al-Verhältnis nahezu gleich ist (0,78) wurde mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis angeregt. Für die vier dargestellten Mischungen ist das Modul der Aktivierungslösung (v.l.n.r.): 0,9-0,7-1,3-1,8. Mit zunehmendem Modul erhöht sich entsprechend die Erstarrungszeit des Geopolymers. Die erzielte Festigkeit dagegen ist von der Menge der OH<sup>-</sup>-Ionen beeinflusst. Der Aluminiumgehalt steuert die Kondensationsgeschwindigkeit.

### (C) Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die Strukturausbildung

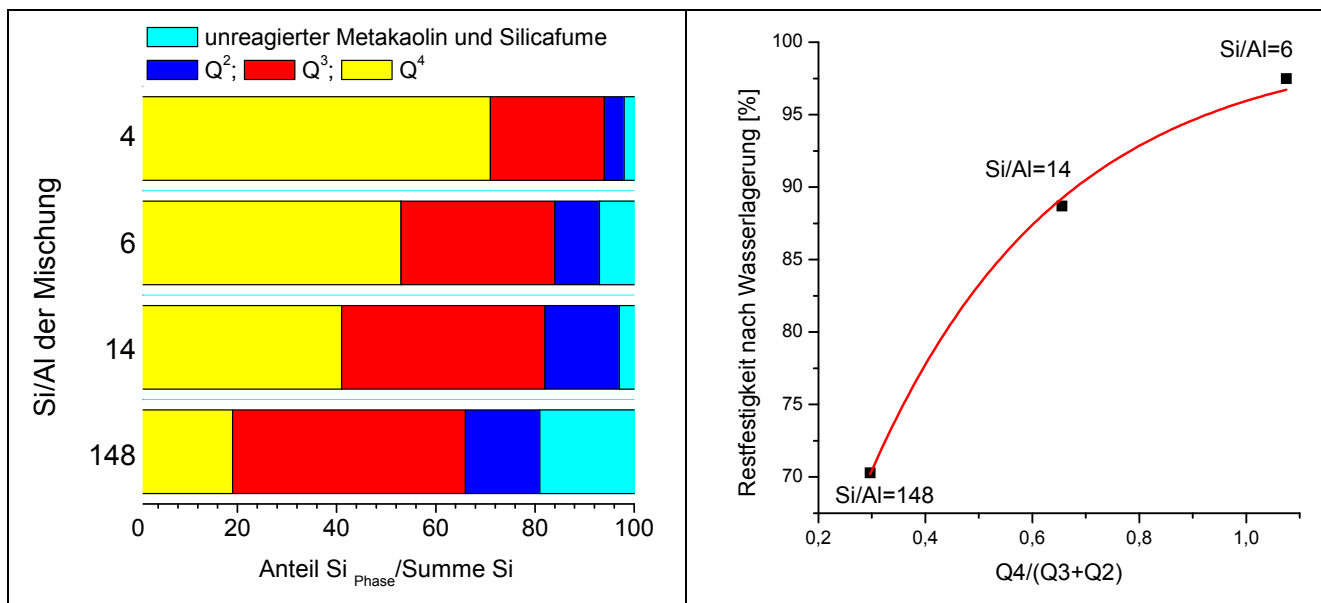
Der Einbau von Aluminium in Silikate hat nicht nur Konsequenzen auf die Kondensationsgeschwindigkeit, mit dem Einbau von Aluminiumtetraedern verändert sich signifikant die Struktur der Gele. In Untersuchungen zur Wasserbeständigkeit von silikatischen Schäumen<sup>m</sup> wurde festgestellt, dass sich mit zunehmendem Aluminiumeinbau die Struktur des silikatischen Geles ändert. Es wurden Mikrosilika (MS als Silikat-Ressource) und Metakaolin (MK als Silikat- und Aluminat-Ressource) in verschiedenen Abmischungen mit 8 molarer NaOH-Lösung aktiviert, dabei wurde der Si/Al-Wert zwischen 148 (kein Metakaolin) und 4 variiert.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie für einige dieser Gele dargestellt. Daraus geht hervor, dass durch Einfügen von Aluminium in das silikatische System vermehrt Q<sup>4</sup>(1Al)-Bausteine (in der Tabelle rot markiert) gebildet werden, wohingegen im silikatischen Gel Q<sup>3</sup>(0Al)-Bausteine (in der Tabelle blau markiert) überwiegen. Es liegt der Schluss nahe, dass die verfügbaren Aluminat-Monomere diese eher schichtförmigen Strukturen netzartig miteinander verknüpfen. Das linke Diagramm in Bild 8 veranschaulicht die Zunahme an netzbildenden Struktureinheiten im Zusammenhang mit dem Si/Al-Verhältnis der verwendeten Mischung.

**Tabelle 1** Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR (alumo-)silikatischer Gele für die Herstellung von geschäumten Granalien<sup>m</sup>

	Si/Al	MS	MK	Q <sup>4</sup> (0Al)	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup> (2Al)	Q <sup>4</sup> (3Al)	Q <sup>4</sup> (4Al)	Q <sup>3</sup> (0Al)	Q <sup>3</sup> (1Al)	Q <sup>2</sup> (0Al)	Q <sup>1</sup> (0Al)
ppm		- 111	- 105	-107	-100	-94	-89	-84	-97	-91	-87	-78
M43	148	17		19					47		15	2
M45	14	2		27	11				39	2	15	2
M47	6	3	ca.1	15	28		7	2	28	3	9	
M48	4	2	ca.1	7	53	3	6		16	7	4	

Dies hatte Konsequenzen sowohl auf die Blähbarkeit der Granalien als auch auf die Wasserbeständigkeit der geblähten Granalien. Eine zu hohe Verknüpfung wie in Gel M48 konnte unter den gewählten Bedingungen (550 °C) nicht mehr gebläht werden. Die Blähfähigkeit von Gel M47 war gegenüber den silikatreichen Gelen ebenfalls herabgesetzt, was zu einer etwas geringeren Porosität der Gele führte. Die Wasserbeständigkeit der (alumo-)silikatischen Gele wird ebenfalls stark beeinflusst, wie man im rechten Diagramm in Bild 8 erkennen kann. Bei einem Si/Al = 6 konnte eine Restfestigkeit nach Wasserlagerung von > 95 % erzielt werden.

**Bild 8** links: Anteil Struktureinheiten der gebildeten ASN-Gele ( $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie), rechts: Zusammenhang zwischen Struktur der ASN und Wasserbeständigkeit

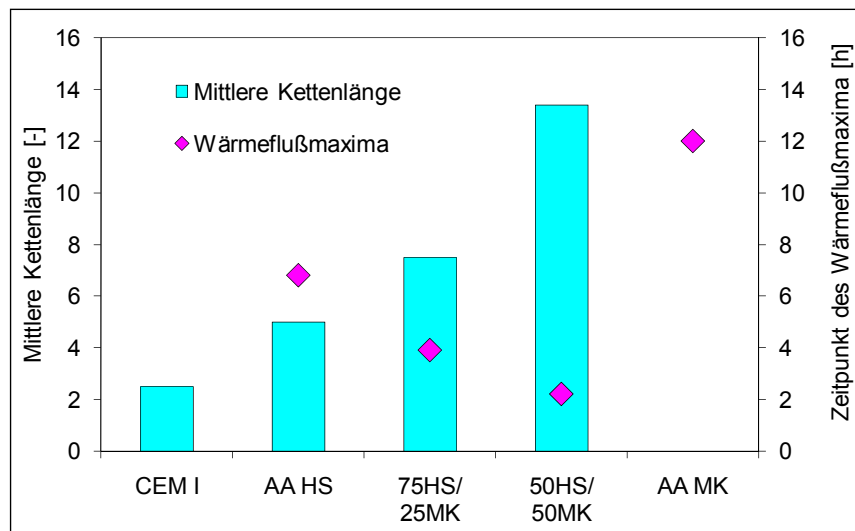
### 3.2.3 Einbau von Aluminium in die C-S-H-Phasen

Bei der Reaktion von alkali-aktiviertem Hüttensand entstehen Kalziumsilikathydrate, die sich durch Einbau von Aluminattetraedern in die Silikatketten auszeichnen. Der Aluminattetraeder verbrückt die ansonsten kurzkettigen Silikatfragmente.<sup>12, 54, 55</sup> C-S-H-Phasen, die bei der Hydratation von Portlandzement entstehen, zeichnen sich zumeist durch eine kurze Kette aus, die aus 2-3 Tetraedern bestehen.<sup>12</sup>



Alkali-aktivierte Hüttensande zeichnen sich durch eine mittlere Kettenlänge von ca. 5 Tetraedern aus, wobei ein Aluminattetraeder in die Kette eingebaut wird (siehe Bild 9). Diese Kettenlänge wird unabhängig von Aktivatorkonzentration und sich einstellendem Reaktionsgrad ausgebildet.<sup>n</sup> Bringt man den Hüttensand während der Alkali-Aktivierung mit Metakaolin zusammen, so kann man beobachten, dass sich die Reaktionszeit beträchtlich verkürzt.<sup>o</sup>

In Bild 9 sind die Zeitpunkte aufgetragen, an denen die Wärmeflusskurven ihre Maxima durchlaufen. In einer <sup>29</sup>Si-NMR-Analyse zeigte sich, dass in diesen Bindern wesentlich mehr Aluminium in die Silikatketten eingebunden wurde, was zu einer starken Zunahme der Kettenlänge der C-S-H-Phasen von 5 auf 13 führte.<sup>p</sup>



**Bild 9** Erhärtungsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge von C-S-H-Phasen in alkali-aktivierten Hüttensand

#### → Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

<sup>n</sup> IV: The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag.

<sup>o</sup> VII: Reaction progress of alkaline activated metakaolin-slag blends.

<sup>p</sup> VIII: Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition.

### 3.3 Die Rolle des Kalziums in alkali-aktivierten Bindern

Alkali-aktivierte Materialien lassen sich entsprechend der sich bildenden Reaktionsprodukte in Kalzium-haltige und Kalzium-freie Materialien einteilen. Rohstoffe, die Kalziumoxid in großen Mengen enthalten (wie Hüttensand mit ca. 40%) stehen nahezu kalziumfreien Rohstoffen (wie Metakaolin) gegenüber. Es existieren allerdings einige Rohstoffe, die einen geringen Teil CaO beinhalten (z.B. Flugaschen oder Tone<sup>56</sup>). Ebenso sind Mischbinder beispielsweise aus Hüttensand und Metakaolin bzw. Flugasche denkbar. Welchen Einfluss besitzt der CaO-Gehalt auf die alkalische Aktivierung und deren Reaktionsprodukte?

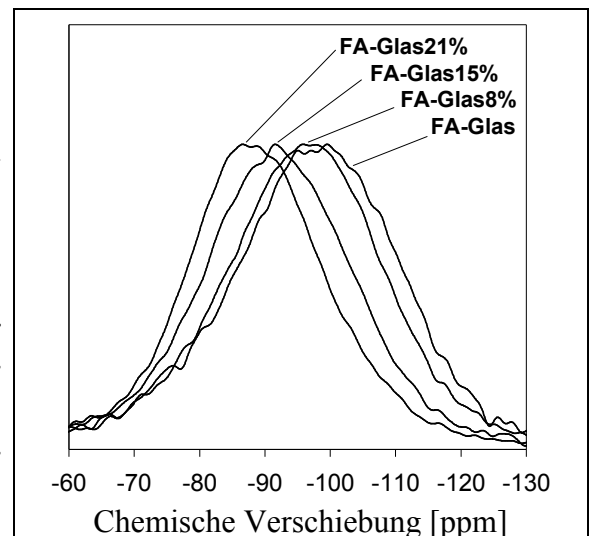
Um dieser Frage nachzugehen wurden folgende Einzelaspekte untersucht:

- 1) Der Einbau von bis zu 21% CaO in aluminosilikatische Gläser<sup>57; q</sup> um die Verhaltensweise Kalziumhaltiger Gläser bei alkalischer Aktivierung zu ermitteln.
- 2) Die Zugabe von  $\text{Ca(OH)}_2$  zu alkali-aktivierter Flugasche<sup>r</sup> (um beispielsweise eine interne  $\text{Ca(OH)}_2$ -Bildung z.B. durch Freikalk in der Flugasche nachzustellen).
- 3) Mischbinder auf Basis von Metakaolin/Hüttensand bzw. Flugasche/Hüttensand.<sup>s, t</sup>

#### 3.3.1 Gläser mit unterschiedlichem Kalziumgehalt

In Modelluntersuchungen wurde ausgehend von einem Flugascheglas der CaO-Gehalt zwischen 3 und 21 M-% unter Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  und erneutem Aufschmelzen variiert.<sup>57; u</sup>

Das Kalziumoxid lockert entsprechend seiner Funktion als Netzwerkandler das silikatische Glasnetzwerk auf. Gut erkennbar wird dies an der Lage chemischen Verschiebung der Gläser im  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum (Bild 10). Die Peakmaxima verschieben sich von -98 ppm (für das Flugascheglas) auf -88 ppm (bei 21% CaO). Dies entspricht der Änderung von etwa einer Kondensationsstufe, d.h. die zuvor im Mittel über vier Brückensauerstoffe verbrückten Tetraeder sind im Falle des 21%-Glases nur noch über drei Ecken miteinander verknüpft. In diesem Maße sollte analog der Bedarf an  $\text{OH}^-$ -Ionen sinken, die zur Auflösung des Glasnetzwerkes benötigt werden. Hüttensande weisen ein stärker aufge-lockertes Glasnetzwerk auf (Peakmaximum um -74 ppm).



**Bild 10**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Ausgangsgläser; Peakmaxima [ppm] bei ca.:  
FA-Glas: -98,6; FA-Glas8%: -96,6;  
FA-Glas15%: -92,0; FA-Glas21%: -88,1

Die Gläser wurden einer identischen alkalischen Aktivierung mit 8 molarer NaOH-Lösung unterzogen. Aufgrund der Vermahlung besaßen die Glaspulver vergleichbare Wasseransprüche, so dass die Feinmörtelproben mit identischer Wasser- bzw. Lösungsmenge vermischt werden konnten.

#### → Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

<sup>q</sup> XI: Influence of geopolymer composition on their structure and properties.

<sup>r</sup> X: The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers.

<sup>s</sup> VIII: Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition.

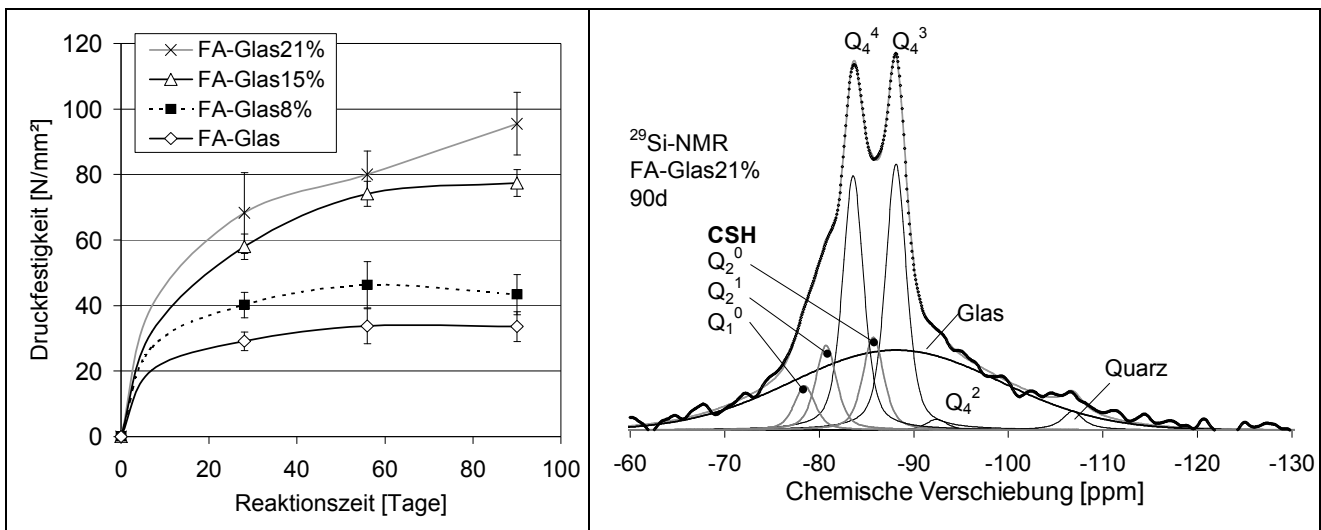
<sup>t</sup> IX: Geopolymer Binders. Part 2: Development and optimization of geopolymer concrete mixes for strong and durable external wall units.

<sup>u</sup> XI: Influence of geopolymer composition on their structure and properties.

Die Festigkeitsentwicklung ist im Bild 11 links dargestellt. Es zeigte sich, dass die kalziumarmen Gläser nach etwa 56 Tagen nicht weiter reagierten. Offensichtlich reichte die  $\text{OH}^-$ -Ionenmenge im Falle der kalziumreicheren Gläser für eine länger andauernde Reaktion, die mit einer weiteren Zunahme der Festigkeit verbunden war. Diese Binder wiesen nach der Erhärtung einen höheren Reaktionsgrad und eine geringere Porosität auf.

Betrachtet man die entstandenen Reaktionsprodukte<sup>u</sup>, so werden überwiegend aluminosilikatische Netzwerke gebildet, wobei ein Teil kristallin als Faujasit bzw. Zeolith X vorliegt. Bei erhöhtem Kalziumgehalt der Gläser haben sowohl Zeolith X als auch Zeolith F Kalziumionen als Ladungsausgleich in die Zeolithstruktur eingebaut, was an einer leichten Verschiebung der XRD-Reflexe erkennbar war.

Erst bei einem hohem CaO-Gehalt von 21 % werden zusätzlich geringfügige (aber erkennbare) Mengen an Kalziumsilikathydrate gebildet (Bild 11, rechts), die Aluminosilikate sind in diesem Fall deutlich kristalliner und als Zeolith F ausgebildet.



**Bild 11** links: Druckfestigkeit der Mörtel bei alkalischer Aktivierung der Gläser mit 8 M NaOH  
rechts: Deconvolution des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums des Binders mit Fa-Glas21% nach 90 Tagen Reaktionszeit

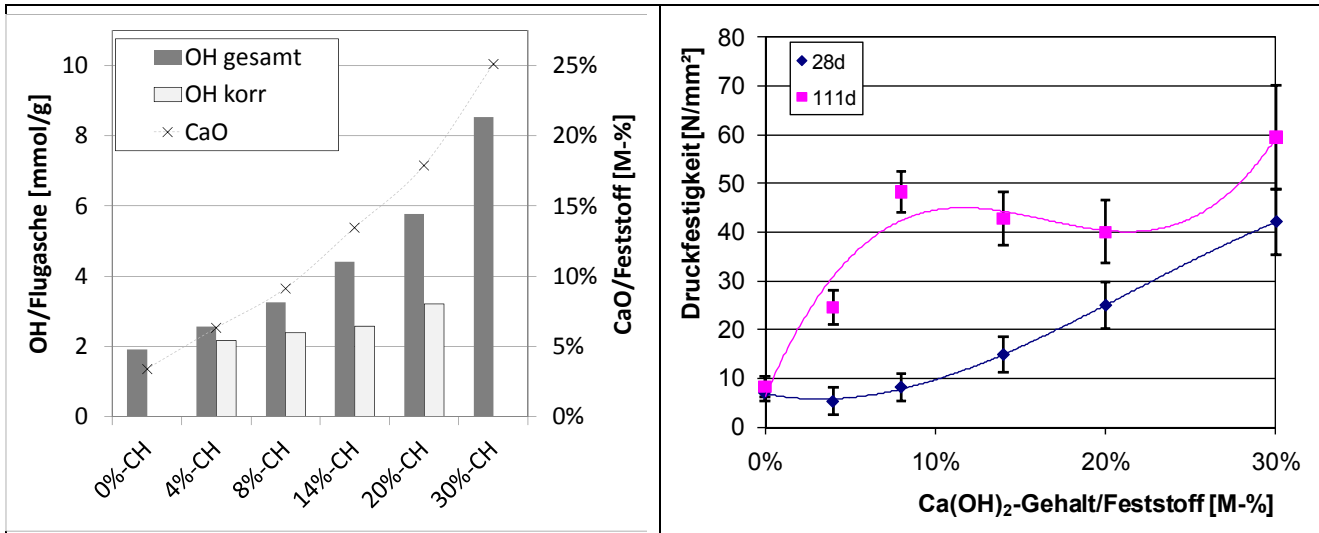
### 3.3.2 Alkali-aktivierte Flugasche unter Zugabe von Kalziumhydroxid

Die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei der Alkali-Aktivierung von Flugasche hat gegenüber der Kalziumerhöhung im Glas den Vorteil, dass die Glasstruktur und damit die Löslichkeit des Glases nicht verändert werden. Der Einfluss des Kalziums wurde damit unter Beibehaltung der Reaktivität des Ursprungsglases untersucht.

Allerdings steht dem System durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  netto mehr Alkalizität zur Verfügung. Dieser Zusammenhang ist in Bild 12 (links) veranschaulicht. Die erhebliche Mehrung an vorhandenem  $\text{OH}^-$ -Ionen (bzw. als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebunden) wird allerdings bei der Reaktion bis 111 Tage nicht annähernd verbraucht. Quantitative XRD-Analysen ergaben einen Restgehalt an Portlandit, um diesen Betrag wurden die OH-Mengen korrigiert. Somit sind die OH-Mengen bezogen auf die Flugasche leicht erhöht zwischen 1,9-2,6 mmol/g Flugasche und die Binder annähernd vergleichbar (Bild 12 links).

Bild 12 (rechts) zeigt die erzielten Druckfestigkeiten der Binderproben. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  die 28 Tage Festigkeit proportional ansteigen lässt. Die Langzeitfestigkeit dagegen ergibt ein klares Maximum bei 8 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt im Feststoffgemisch, das nur von dem Bin-

der mit 30 %  $\text{Ca(OH)}_2$  übertroffen wurde. Der Binder mit 8 %  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt zeichnete sich durch eine besonders gute thermische Beständigkeit aus<sup>v</sup>. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Analysen ergaben, dass bei 8%  $\text{Ca(OH)}_2$  ausschließlich Alumosilikate gebildet wurden, dagegen kann bei 20%  $\text{Ca(OH)}_2$  bereits nach 28 Tagen auf das Vorhandensein von C-S-H-Phasen geschlossen werden.



**Bild 12** links: zusammensetzungsbedingte  $\text{OH}^-$ -Nettomenge (aus NaOH und  $\text{Ca(OH)}_2$ ) und CaO-Gehalte /Feststoff  
rechts: Festigkeit der Binder nach 28 und 111 Tagen Reaktionszeit

Eine thermische Behandlung der erhärteten Binder führte zur Transformation der Reaktionsprodukte in Hochtemperaturphasen: die Alumosilikate wandelten sich zu Nephelin und (da ausreichend Quarz vorhanden ist) in Feldspäte um. Je nach Kalziumgehalt wurden entweder kalziumreiche Plagioklase (Anorthit) oder – bei Fehlen von Kalzium – Albit nachgewiesen. Wurden dagegen C-S-H-Phasen unter Einbau von Aluminattetraedern gebildet, entstand beim Tempern bei 1000°C Gehlinit.<sup>v,w,x</sup>

### 3.3.3 Eigenschaften von Betonen aus alkali-aktivierten Mischbindern auf Flugasche/Hüttensand-Basis

In den Untersuchungen<sup>y</sup> wurden Betone aus alkali-aktivierten Bindern hergestellt, unter Verwendung von Flugasche und Hüttensand als reaktive Feststoffe. Beim Mischungsdesign wurde auf eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Betone zum Referenzbeton geachtet, der auf Basis von Portlandzement konzipiert wurde und den Anforderungen C35/40 sowie XC4/XF2 entsprechen sollte. Basis der Mischungskonzeption war die Einhaltung einer identischen Zuschlagkörnung und die Verwendung eines identischen Bindervolumens (Zementleimvolumen). Die ausführliche Beschreibung der einzelnen Mischungszusammensetzungen, Herstellung, Lagerung und Prüfung der Betone ist im Teil II dargestellt<sup>y</sup>. Die Betone wurden mit Flugasche/Hüttensand-Gehalten von 20/80; 50/50 und 80/20 und einem w/z Wert um 0,5 konzipiert. Betrachtet man jeweils die flugasche- bzw. hüttensandreichen Betone dieser Serie so zeigten sich folgende grundsätzlichen Eigenschaften:

#### → Teil II Originalarbeiten, Veröffentlichung

<sup>v</sup> X: The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers.

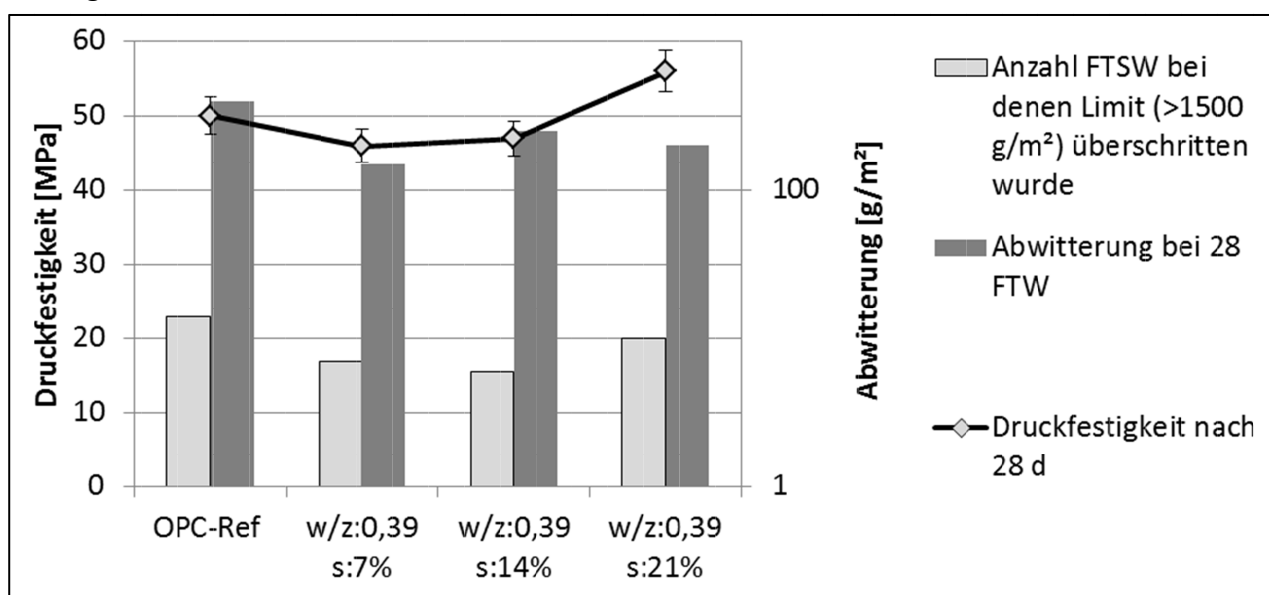
<sup>w</sup> XI: Influence of geopolymer composition on their structure and properties.

<sup>x</sup> V: Influence of Geopolymer Binder Composition on Conversion Reactions at Thermal Treatment.

<sup>y</sup> IX: Geopolymer Binders. Part 2: Development and optimization of geopolymer concrete mixes for strong and durable external wall units.

Die Festigkeit der flugaschereichen Mischungen (FA/HS = 80/20) stieg langsam an und erreichte erst um 56/90 Tage das Niveau des Referenzbetons. Nach 28 Tagen ist die Festigkeit etwa halb so groß. Die Festigkeit der hüttensandreichen Mischungen (FA/HS = 20/80) erreicht bereits nach 28 Tagen das Endniveau und ist deutlich größer als die Festigkeit des Referenzbetons. Der w/z-Wert betrug sogar 0,58. Basierend auf den Basismischungen erfolgte eine Optimierung der Zusammensetzungen um nach 28 Tagen ein möglichst vergleichbares Festigkeitsniveau zu erreichen. Mit diesem Alter wurde die CF/CDF-Prüfung durchgeführt. Die Ergebnisse sind komprimiert in Bild 13 (flugaschereiche Mischungen) und Bild 14 (hüttensandreiche Mischungen) dargestellt.

Es zeigte sich, dass die flugaschereichen Mischungen auch bei einem wesentlich geringerem w/z Wert von 0,39 noch gut verarbeitbar waren, so dass auch nach 28 Tagen ein vergleichbares Festigkeitsniveau für die Frostprüfung gegeben war. Die Ergebnisse der Optimierungsmischungen, in denen ein steigender Wasserglasgehalt verwendet wurde, sind in Bild 13 dargestellt. Die alkali-aktivierten Binder zeichneten sich durch eine geringfügig höhere Frostbeständigkeit aus, aber besaßen eine wesentlich geringere Frost-Tausalzbeständigkeit als der Referenzbeton (die Messung wurden abgebrochen, wenn das Limit für die Abwitterung von 1500g/m<sup>2</sup> überschritten wurde – daher die Angabe als Anzahl FTSW bei Überschreitung des Limits). Eine längere Vorlagerung der Proben lässt aufgrund des noch nicht ausgeschöpften Festigkeitspotentials eine verbesserte Beständigkeit erwarten.



**Bild 13 Festigkeit und Frost- bzw. Frost-Tausalzbeständigkeit der aschereichen Betonserie<sup>u</sup>**  
(Abwitterung bzw. Anzahl der FTSW logarithmisch geteilt)

Die hüttensandreichen Betone erreichten eine höhere Festigkeit (MI-5 und 6), so dass die Optimierung in einer Senkung der Alkalizität bestand. Man kann in Bild 14 erkennen, dass alle alkali-aktivierten Binder dieser Serie einen sehr hohen Widerstand gegen Frost- und Frost-Tausalzwechsel besaßen, insbesondere die Proben mit höherer Festigkeit. Trotz einer ähnlichen Gesamtporosität der Proben 5+6/B sind die Abwitterungen insbesondere bei der Frost-Tausalzbelastung gegenüber dem Referenzbeton geringer, so dass diese Proben sogar die Anforderungen für XF4 (ohne zusätzliche Luftporen) erfüllen, und das trotz eines w/z-Wertes von 0,58.

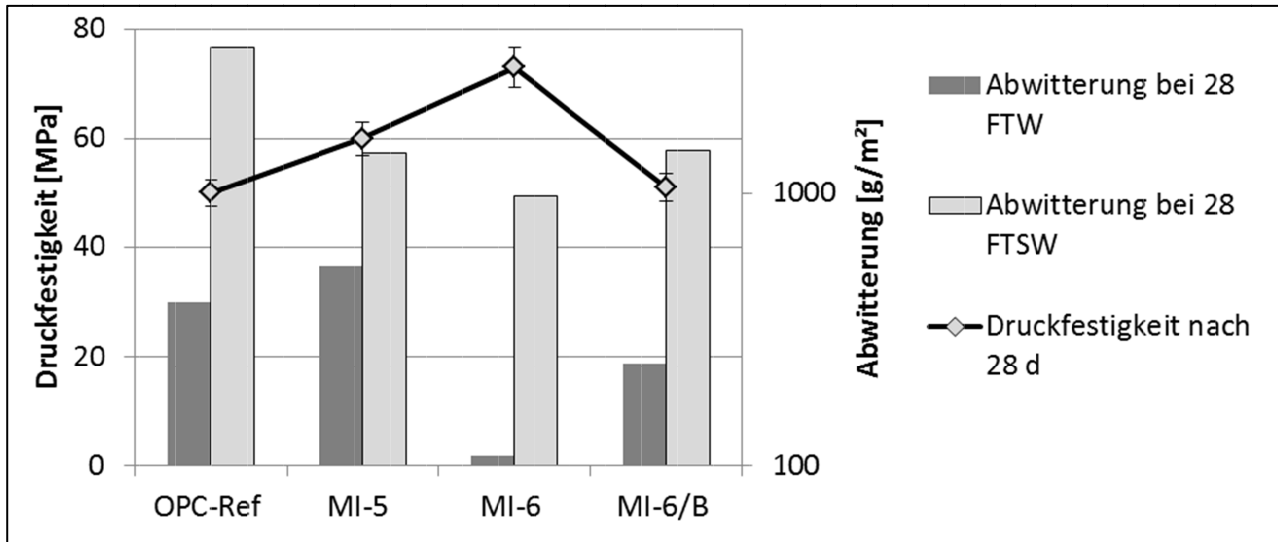
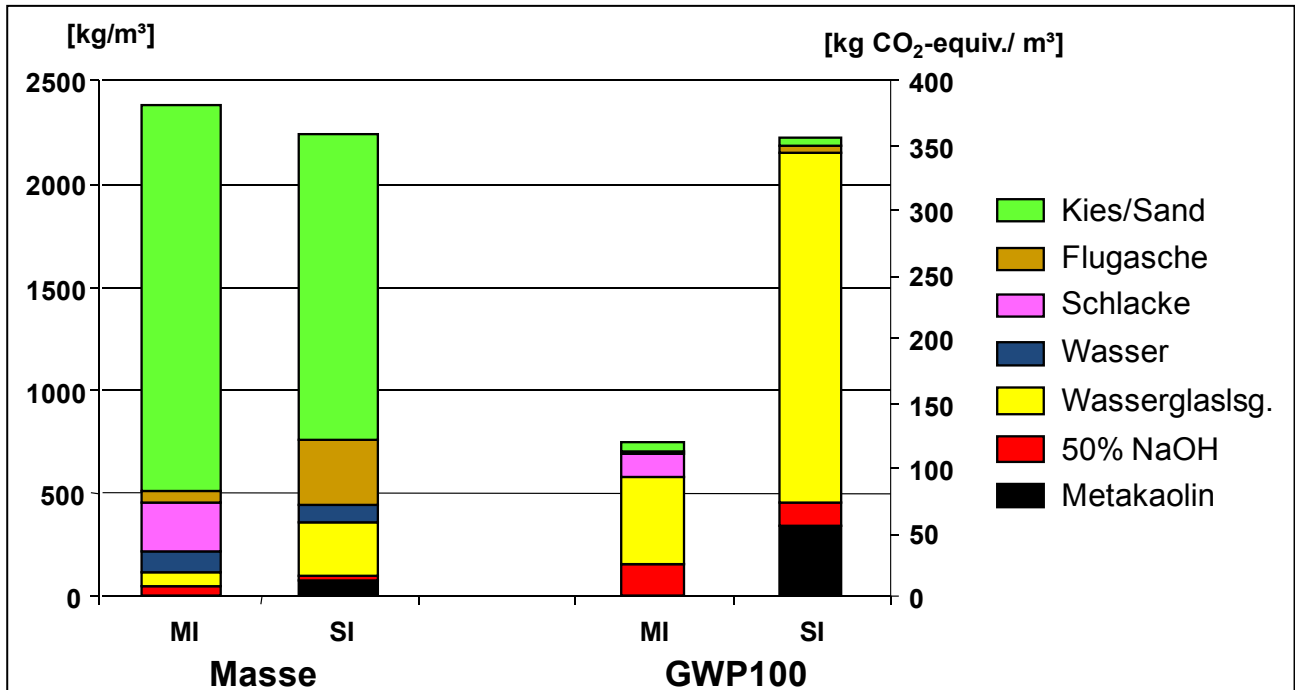


Bild 14 Festigkeit und Frost- bzw. Frost-Tausalzbeständigkeit der hüttensandreichen Betonserie<sup>u</sup>  
(Abwitterung logarithmisch geteilt)

### 3.4 Interdependenz von Zusammensetzung, technischen und ökologischen Eigenschaften alkali-aktivierter Binder

Geopolymere werden häufig in der Literatur pauschal als ökologische Bindemittel<sup>58-61</sup> eingeordnet, die eine Alternative zu Portlandzementklinkern darstellen können. Vereinzelt wird bei diesen Vergleichen die ökologische Last des alkalischen Aktivators vernachlässigt oder unterschätzt<sup>58</sup>. Aufgrund der großen Variabilität in der Zusammensetzung von alkali-aktivierten Materialien ist die Benennung pauschaler CO<sub>2</sub>-Emissionen, die durch die Herstellung von alkali-aktiviertem Beton verursacht werden, nicht zielführend. DUXSON<sup>60</sup> führte aus, dass die CO<sub>2</sub>-Belastung eines Geopolymers letztlich durch die Menge und Zusammensetzung des Aktivators bestimmt wird. Eigene Untersuchungen belegen diesen grundsätzlichen Zusammenhang.<sup>62</sup> Daneben wirken sich andere Faktoren wie die Verwendung primärer oder sekundärer Rohstoffressourcen für den reaktiven Feststoff und die Notwendigkeit vorgeschalteter Aufbereitungsverfahren (Brennen bzw. Mahlen) auf die Höhe der ökologischen Last aus.

Bild 15 stellt zwei extreme Beispiele der Zusammensetzung eines alkali-aktivierten Binders als Beschichtungsmörtel (SI) bzw. als Beton (MI) und deren GWP 100 (global warming potential over 100 years) gegenüber.<sup>62</sup> Aufgrund der verschiedenen Einsatzbereiche ist der Mörtel SI als ein Beschichtungswerkstoff durch einen hohen Bindemittel-Leimgehalt geprägt. Als reaktiver Feststoff wurde Metakaolin in Kombination mit Flugasche verwendet, um die ausschließliche Bildung von ASN-Phasen sicherzustellen. Diese Feststoffmischung wurde mit einem wasserglas- und alkalireichen Aktivator angeregt. Der Beton MI beinhaltet einen geringen Bindemittel-Leimgehalt, als reaktiver Feststoff wurde eine Flugasche-Hüttensand-Kombination gewählt. Der Aktivator ist im Gegensatz zu SI eher wasserglasarm. Der GWP100 dieser beiden Bauwerkstoffe unterscheidet sich ganz beträchtlich. Die wesentlichen Verursacher von CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Bindemittelherstellung sind demnach der Aktivator und insbesondere die Wasserglaslösung, ebenso der Metakaolin als einziger in diesen Untersuchungen eingesetzter primärer Feststoff.



**Bild 15** Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Betons/Mörtels aus alkali-aktiviertem Bindemittel und der CO<sub>2</sub> Emission, Darstellung von Extrembeispielen<sup>62</sup>

In den Untersuchungen<sup>z</sup> wurde deutlich, dass alkali-aktivierte Binder eine günstigere CO<sub>2</sub>-Bilanz gegenüber Portlandzementbetonen (GWP100 ca. 350 kg CO<sub>2</sub>-equivalent/t Zement) haben können, wenn geringe Mengen an Aktivator verwendet werden. Die Betone dieser Untersuchung basierten auf der alkalischen Anregung von Flugasche-Hüttensand-Gemischen. Es zeigte sich jedoch, dass der abiotische Ressourcenverbrauch und der Energieverbrauch gegenüber Portlandzementen höher sind, begründet durch den Einsatz hoher Sekundärbrennstoffmengen bei der Klinkerherstellung gegenüber der ausschließlichen Nutzung primärer Energieressourcen bei der Wasserglas- und Hydroxidherstellung (der abiotische Ressourcenverbrauch wichtet den Verbrauch fossiler Brennstoffe sehr stark). Die Optimierung des Aktivators durch Einsatz von Sekundärressourcen (z.B. Rotschlamm) konnte dieses Manko minimieren.<sup>63, 64</sup>

Eine Wärmebehandlung, wie sie bei flugaschebasierten Bindemitteln meist notwendig ist, kann die günstigere CO<sub>2</sub>-Bilanz sogar negieren.

Man kann folgende grundsätzlichen Schlussfolgerungen für das Design ökologisch vorteilhafter Produkte auf Basis alkali-aktivierter Bindemittel ziehen.<sup>62</sup>

- Bevorzugt ist die Verwendung sekundärer Rohstoffquellen. Als vorteilhaft erweisen sich Flugaschen und Hüttensande auf Seiten der reaktiven Feststoffe. Hüttensand ist zu bevorzugen, da dadurch die Menge an benötigten alkalischen Aktivator verringert werden kann.
- Der alkalische Aktivator ist zu minimieren (nur so viel als nötig), die Möglichkeit der Verwendung von Sekundärressourcen ist zu prüfen. Wasserglaslösungen sollten möglichst sparsam eingesetzt werden.
- Primäre Rohstoffe wie Metakaolin sind von einem hohen ökologischen Impact gekennzeichnet, insbesondere verursacht durch aufwendige Reinigungs-, Trocknungs- und Brennstufen während

der Herstellung. Alternative Herstellungsmethoden mit geringerem Impact sind technisch möglich und zu forcieren.

- Bei der Verwendung von Sekundärressourcen ist zu prüfen, ob dadurch Materialströme bereits ökologisch vorteilhafter Anwendungen blockiert werden. Beispielsweise wird Hüttensand mit hoher Marktakzeptanz sehr ressourcenschonend als Portlandzementklinkersubstitut in Zementen der Klassen CEM II-S und CEM III eingesetzt und erzielt dort hervorragende Produkteigenschaften.
- Eine Wärmebehandlung sollte möglichst minimiert und wenn nötig mit Abwärme gearbeitet werden.
- Eine Erhöhung der Dauerhaftigkeit wirkt sich aufgrund der Lebensdauerverlängerung in jedem Fall vorteilhaft auf die ökologische Last aus. Dies ist für die spezifische Applikation nachzuweisen.



## 4 Zusammenfassung

Alkali-aktivierte Binder bestehen aus einem reaktiven Feststoff und einer alkalischen Aktivierungslösung. Die Aktivierungslösung wird entweder als zweite Komponente verarbeitet (z.B. Alkalihydroxide oder –silikatlösungen) oder entsteht in-situ bei Wasserzugabe durch Lösen alkalisch wirkender Feststoffzusätze (z.B. Alkalikarbonate oder –silikat).

Reaktive Rohstoffe für eine alkalische Aktivierung zeichnen sich durch einen hohen Anteil ungeordneter Phase – einer Glasphase oder einer metastabilen Phase z.B. ein gebrannter Ton – aus. Diese reaktive Phase besteht chemisch im Wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. optional  $\text{CaO}$ . Etablierte bzw. gut untersuchte Rohstoffe sind Metakaolin bzw. andere Meta-Tone, Flugaschen und Hüttensande.

Der Reaktionsprozess der alkalischen Aktivierung lässt sich in zwei Grundprozesse einteilen:

- I) Löseprozess des reaktiven Feststoffes, dadurch werden reaktionsfähige silikatische und aluminatische Monomere zur Verfügung gestellt.
- II) Kondensationsprozess, in dem diese Monomere kondensieren.

Die Zusammensetzung des reaktiven Feststoffes bestimmt die notwendige  $\text{OH}^-$ -Menge bzw. Konzentration, die zur Erzielung eines akzeptablen Reaktionsgrades (und damit Festigkeit) notwendig ist. Kalziumarme Rohstoffe wie Tone und alumosilikatische Flugaschen benötigen eine hohe Menge bzw. Konzentration des Aktivators, wohingegen kalziumreiche Rohstoffe wie Hüttensand wesentlich geringere Mengen/Konzentration für einen akzeptablen Reaktionsgrad benötigen. Darüber hinaus haben Korngröße und -oberfläche Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so reagiert Metakaolin schon in den ersten Tagen sehr stark, im Gegensatz zu Flugasche, dessen Oberfläche wesentlich geringer ist. Eine Wärmebehandlung beschleunigt den Löseprozess sehr stark.

Bei der Kondensation kontrolliert die verfügbare Kalziummenge die Art des Reaktionsproduktes, welches bei der Reaktion entsteht:

- unterhalb einer kritischen Menge Kalzium (ca. 20 % des Feststoffgemisches) werden vorzugsweise alumosilikatische Netzwerke (ASN) aufgebaut,
- bei höheren Mengen auch C-S-H-Phasen, die bei sehr hohen Kalziummengen (ca. 40 %) dominieren.

Dabei ist nicht entscheidend, ob Kalzium Bestandteil der reaktiven Phase war oder als Additiv dem Binder beigelegt wurde. Entscheidend ist, dass es in der Porenlösung für eine Reaktion zur Verfügung steht.

Aluminium besitzt in alkali-aktivierten Bindern eine entscheidende Rolle, insbesondere in kalziumarmen Zusammensetzungen. Hohe Aluminatmengen führen sowohl bei Ausbildung von C-S-H-Phasen als auch bei alumosilikatischen Netzwerken zu einer Beschleunigung der Kondensation.

Aktivatormenge und -konzentration müssen sowohl auf den verwendeten Feststoff als auch auf die Applikation abgestimmt werden. Das Zusammenspiel aus Reaktivität des Feststoffes und vorhandener  $\text{OH}^-$ -Menge beeinflussen den Reaktionsgrad des Feststoffes und damit die sich einstellende Festigkeit.

Sowohl die Wahl des Rohstoffes als auch die Menge und Art an alkalischem Aktivator beeinflussen sowohl die Bindereigenschaften als auch die ökologischen und ökonomischen Kennzahlen des Bindemittels. Oberstes Gebot für einen ökologisch verträglichen Binder sollte daher die Minimierung der Aktivatormenge, der Einsatz von Sekundärressourcen und die Maximierung der Dauerhaftigkeit sein.

## Referenzen

1. Fraay, A. L. A. Fly ash - a pozzolan in concrete. Universität Kiel, Kiel, 1990.
2. Fly Ash Characteristics: Pozzolanic Reaction Mechanism. In *FLY ASH AS ADDITION TO CONCRETE*, Research, I. f. M. a. E., Ed. A.A. BALKEMA/Rotterdam/Brookfield/1992: 1992; pp 7-29.
3. Buchwald, A.; Kaps, C.; Hohmann, M. In *Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete binder reaction or two sides of the same story?* 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Durban, South Africa, 2003; Durban, South Africa, 2003; pp 1238-1246.
4. Stark, J., *Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. F.A. Finger-Institut für Baustoffe: Weimar, 2008; p 139.
5. Damtoft, J. S.; Lukasik, J.; Herfort, D.; Sorrentino, D.; Gartner, E. M., Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research* **2008**, 38, (2), 115-127
6. Schneider, M.; Romer, M.; Tschudin, M.; Bolio, H., Sustainable cement production - present and future. *Cement and Concrete Research* **2011**, 41, (7), 642-650.
7. Gartner, E., Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements. *Cement and Concrete Research* **2004**, 34, 1489-1498.
8. Gartner, E. M.; Macphee, D. E., A physico-chemical basis for novel cementitious materials. *Cement and Concrete Research* **2011**, 41, (7), 736-749.
9. Schilling, P. J.; Butler, L. G.; Roy, A.; Eaton, H. C., <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnance Slag. *Journal of American Ceramic Society* **1994**, 77, (9), 2363-2368.
10. Scrivener, K. L.; Wang, S.-D., Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research* **1995**, 25, (3), 561-571.
11. Richardson, I. G., The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* **1999**, 29, 1131-1147.
12. Richardson, I. G.; Cabrera, J. G., The nature of C-S-H in model slag-cements. *Cement and Concrete Research* **2000**, 22, 259-266.
13. Schneider, J.; Cincotto, M. A.; Panepucci, H., <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al high-resolution NMR Characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnance slag pastes. *Cement and Concrete Research* **2001**, 31, 993-1001.
14. Wang, S.-D.; Scrivener, K. L., <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* **2003**, 33, 769-774.
15. Palomo, A.; Alonso, S.; Fernandez-Jiménez, A.; Sobrados, I.; Sanz, J., Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. *Journal of The American Ceramic Society* **2004**, 87, (6), 1141-1145.
16. Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Deventer, J. S. J. v., Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3075-3085.
17. Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.; Lukey, G.; Palomo, A.; van Deventer, J., Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (9), 2917-2933.
18. Xu, H.; Deventer, J. S. J. v., The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* **2000**, 59, 247-266.
19. Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A., NATURE OF ALKALI ALUMINOSILICATE POLYMERS; A <sup>29</sup>Si MAS-NMR APPROACH. In *Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization*, Praha, 2007.
20. Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Separovic, F.; Deventer, J. S. J. v., Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. *Langmuir* **2005**, 21, 3028 - 3036.
21. Shi, C.; Krivenko, P.; Roy, D., *Alkali-activated cements and concretes*. Taylor and Francis: London, 2006; p 376.

22. Phair, J. W.; Deventer, J. S. J. v., Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41, 4242-4251.
23. Passow, H., *Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie*. Würzburg, 1908.
24. Kühl, H. Slag Cement and a Process of making the same. USA Patent 900 939, 1908.
25. Kühl, H. Manufacture of hydraulic cement or like material. GB101003119, 1910.
26. Kühl, H., *Zement-Chemie Band III - Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel*. VEB Verlag Technik: Berlin, 1961.
27. Purdon, A. O. Improvements in Processes of manufacturing Cements, Mortars and Concrete. GB427227A, 1935.
28. Purdon, A. O., The action of alkalis on blastfurnace slag. *The Journal of the Society of Chemical Industry* **1940**, 59 (9), 191-202.
29. Davidovits, J., Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers. In *I.U.P.A.C. International Symposium on Macromolecules. Topic III, New Polymers of high stability*, Stockholm, 1976.
30. Davidovits, J., Geopolymers : inorganic polymeric new materials. *Journal of thermal Analysis* **1991**, 37, 1633-1656.
31. Davidovits, J.; Davidovics, M., Geopolymer: Room-Temperature Ceramic Materix for Composites. *Ceramic Engineer Science Proc.* **1988**, 9, (7-8), 835-842.
32. Gluchovskij, V. D., Alkalischlackenbeton. *Baustoffindustrie* **1974**, 3, 9-13.
33. Glukhovskiy, V. D. Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application. Civil Engineering Institute, Kiev, 1965.
34. Stephan, D.; Schmidt, M.; Tänzer, R. In *Alternative Bindemittel auf Basis alkalisch angeregter Gemische aus Hüttensand und Flugasche*, 17<sup>th</sup> Ibausil, Weimar, 2009; Stark, J., Ed. F.A. Finger Institut für Baustoffe: Weimar, 2009; pp 457-468.
35. Buchwald, A., Influence of geopolymer composition on their structure and properties. In *GEOPOLYMER BINDERS - Interdependence of composition, structure and properties*, Buchwald, A.; Domrowski, K.; Weil, M., Eds. Shaker Verlag: Aachen 2007; pp 55-70.
36. Puertas, F.; Ramóñez, S. M.-; Alonso, S.; Vazquez, T., Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research* **30** (2000) 1625± 1632 **2000**, 30, (10), 1625-1632.
37. Tänzer, R. Einfluss der Aktivatorzusammensetzung auf die Festigkeit, den Reaktionsverlauf und die Phasenneubildungen alkali-aktivierter Hüttensande Diplomarbeit, Bauhaus-Universität, Weimar, 2009.
38. Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A., Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder : Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* **2005**, 35, 1984 - 1992.
39. Weng, L.; Sagoe-Crentsil, K., Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (9), 2997-3006.
40. PQCorporation. PQ® Sodium Silicates *Periodical* [Online], 2004, p. 17-103/504. <http://www.pqcorp.com/literature/appsilsil.pdf>.
41. Provis, J. L.; Yong, C. Z.; Duxson, P.; Deventer, J. S. J. v., Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 336, (1-3), 57-63.
42. PQCorporation. Fundamentals of Silicate Chemistry *Periodical* [Online], 2005. <http://www.pqcorp.com/literature/nsfundam.pdf>.
43. Kriegel, R.; Buchwald, A. In *Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen*, 15<sup>th</sup> Ibausil, Weimar, 2003; Stark, J., Ed. F.A. Finger Institut für Baustoffe: Weimar, 2003; pp 977-986.

44. Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A., Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *FUEL* **2003**, 82, 2259-2265.
45. Kaps, C.; Buchwald, A., Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay. In *3<sup>rd</sup> Internatioanl Conference on Geopolymers*, G. C. Luckey: Melbourne, Australia, 2002.
46. Olbrich, E.; Frischat, G. H., Corrosion of granulated glassy blast furnace slags in aqueous solutions. *Glastechnische Berichte* **2001**, 74, (4), 86-96.
47. Olbrich, E. Struktur und Reaktionsfähigkeit von Hüttensandglas. Technische Universität Clausthal, 1999.
48. Krznarić, I.; AntoniĆ, T.; Subotić, B., Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 1: Influence of the batch composition on chemical composition of the gels *Zeolites* **1998**, 19, 29.
49. Krznarić, I.; AntoniĆ, T.; Subotić, B., Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 2: Influence of the batch molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on chemical composition of the gels *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 20, (1-3), 161-175.
50. Krzanric, I.; Subotic, B., Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 3: Influence of batch alkalinity on the chemical composition of gels. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 28, (3), 415-425.
51. Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J., The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 91, (1-3), 111-119.
52. Wenig, L.; Sagoe-Crentsil, K.; Brown, T.; Song, S., Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Science & Engineering B* **2005**, 117, 163-168.
53. Sagoe-Crentsil, K.; Weng, L., Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (9), 3007-3014.
54. Richardson, I. G., Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research* **2004**, 34, (1733-1777).
55. Richardson, I. G.; Brough, A. R.; R.Brydson; Groves, G. W.; Dobson, C. M., Location of Aluminium in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS. *Journal of The American Ceramic Society* **1993**, 76, (9), 2285 - 2288.
56. Buchwald, A.; Hohmann, M.; Kaps, C. In *The suitability of different clay resources in respect to form geopolymeric binders*, 3<sup>rd</sup> Conference on alkali-activated Materials, Prag 2007; Prag 2007; pp 137-148.
57. Buchwald, A.; Kehr, A.; Dombrowski, K.; Weil, M. In *Einfluss des Calciumgehaltes aluminosilikatischer Gläser auf Erhärtungsverlauf und Phasenbestand nach alkalischer Aktivierung*, 16th Ibausil, Weimar, 2006; F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar: Weimar, 2006; pp 1-0967 bis 1-974.
58. Davidovits, J. In *Geopolymeric reaction in the economic future of cements and concretes: world wide mitigation of carbon dioxide emission*, Geopolymere'99, 1999; 1999; pp 111-121.
59. Kavalerova, E. S. In *ALKALINE CEMENTS: ECOLOGICAL ASPECTS OF MANUFACTURE AND USE*, 14. Ibausil 2000, Weimar, 2000; Weimar, 2000; pp 2-0537 - 2-0541.
60. Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J., The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research* **2007**, 37, (12), 1590-1597.
61. Phair, J. W., Green chemistry for sustainable cement production and use. *Green chemistry* **2006**, 8, 763-780.

62. Weil, M.; Dombrowski, K.; Buchwald, A., Environmental Evaluation of Geopolymeric Binders by Life Cycle Assessment. In *Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications*, Provis, J.; Deventer, J. v., Eds. Woodhead Publishing: Cambridge, 2009; pp 194-210.
63. Weil, M.; Dombrowski-Daube, K.; Buchwald, A., Geopolymer Binder - Part 3. Life cycle assesment of geopolymer concrete. *ZKG International* **2011**, (7/8), 76-87.
64. Habert, G.; d'Espinose de Lacaillerie, J. B.; Roussel, N., An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production* **2011**, 19, 1229-1238.

## *Teil 2: Nachweis der Originalarbeiten*

- I Definition und Einordnung von geopolymere Bindemitteln  
A. Buchwald: Geopolymere Bindemittel. Teil 1: Was sind Geopolymere? ZKG International, 2007. 60 (12): p. 78-84.
- II Kondensation alumosilatischer Gele aus Lösungen – Modellsystem für Geopolymerbinder  
A. Buchwald, H.-D. Zellmann, C. Kaps: Condensation of alumosilicate gels – model system for geopolymer binders. Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) pp. 1376-1382.
- III Erhöhung der Wasserbeständigkeit silicatischer Schäume durch Einbau von Aluminium  
A. Buchwald, R. Oesterheld, H. Hilbig: Incorporation of aluminate into silicate gels and its effect on the foamability and water resistance. Journal of American Ceramic Society. Volume 93, Issue 10, pages 3370–3376, October 2010
- IV Alkali-aktivierter Hüttensand – Einfluss der Aktivatorkonzentration auf den Reaktionsgrad und die Struktur des Reaktionsproduktes  
H. Hilbig, A. Buchwald: The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. Journal of Material Science, 2006. 41 (19): p. 6488-6491.
- V Einfluss der Geopolymerzusammensetzung auf Umwandlungsreaktionen bei einer thermischen Behandlung  
A. Buchwald, K. Dombrowski, M. Weil: Influence of Geopolymer Binder Composition on Conversion Reactions at Thermal Treatment. Proceedings of the 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites. 2007. Daytona Beach, Florida, USA: Wiley. ISBN: 978-0-470-24679-5
- VI Alkali-aktivierter Meta-Ton auf Illit/Smectit-Basis – Eignung als Geopolymerbinder  
A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler: The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. Applied Clay Science 46 (2009) 300-304
- VII Alkali-aktivierte Mischbinder auf Metakaolin-Schlacke-Basis – Bestimmung des Reaktionsfortschrittes  
A. Buchwald, R. Tatarin, D. Stephan: Reaction progress of alkaline activated metakaolin-slag blends. Journal of Material Science, 2009, 44, (20), 5609–5617
- VIII Alkali-aktivierte Mischbinder auf Metakaolin-Schlacke-Basis – Bestimmung der Struktur des Reaktionsproduktes  
A. Buchwald, H. Hilbig, C. Kaps: Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition. Journal of Materials Science, 2007. 42(9): p. 3024-3032.
- IX Alkali-aktivierte Mischbinder auf Flugasche-Schlacke-Basis – Bestimmung der Dauerhaftigkeit  
K. Dombrowski, A. Buchwald, M. Weil: Geopolymer Binders. Part 2: Development and optimization of geopolymer concrete mixes for strong and durable external wall units. ZKG International 2008. 61(03): p. 70-82
- X Alkali-aktivierte Flugasche unter Zugabe von Calciumhydroxid  
K. Dombrowski, A. Buchwald, M. Weil: The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. Journal of Materials Science, 2007. 42(9): p. 3033-3043
- XI Einfluss der Geopolymerzusammensetzung auf dessen Struktur und Eigenschaften  
A. Buchwald: Influence of geopolymer composition on their structure and properties. In: GEOPOLYMER BINDERS - Interdependence of composition, structure and properties, A. Buchwald, K. Dombrowski, M. Weil (Eds.) Shaker Verlag: Aachen 2007; pp 55-70, ISBN: 978-3-8322-6179-5
- XII Ökobilanzielle Betrachtungen zu Geopolymerbindern für die Anwendung im Außenwandbaubereich  
A. Buchwald, M. Weil, K. Dombrowski: Life Cycle Analysis incorporated Development of Geopolymer Binders. Restoration of Buildings and Monuments. Special Issue: selected presentations from the Building material session on the Euromat 2007. 2008, 14, (4), 271-282.